

ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN UND FORTGEFÜHRT VON

P. A. G. REICH, L. W. GELERT, J. C. FOCKENBACH, C. - L. WILHELM, P. REICH.

VIERTE FOLGE.

Band 42. Heft 6.

FÜR GANZE ZEITUNG SV. BANDEN 6. 1896.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, H. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1913.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH
DÖRRERSTRASSE 16.

*Beilagen zu den „Annalen“ werden von allen Buchhändlern, die den
Verlagern und von der Verlagsbuchhandlung bezogen. Preis 10 Pf. für 10
10 Hefen (= 3 Bände) eingekauft. Gebunden 10 Pf.
(Zugabe) von 20. Bänden 10 Pf.)*

Inhalt.

1. R. Gans. Die Koerzitivkraft des Ninkels in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur	100
2. Georg Thomas. Die hydrodynamischen Wirkungen einer schwingenden Luftmasse auf zwei Kugeln	107
3. W. Hertwig (mitgeteilt von H. Joachim). Die Wheatstonesche Brücke bei Anwendung hoher Frequenzen	108
4. Karl Fehrlé. Über die Rolle des Dielektrikums bei der unipolaren Induktion	110
5. G. Borellius. Über eine elektrostatische Methode zur Bestimmung des Potentials eines Elektrolyten	112
6. E. Wilke u. H. Handovsky. Untersuchungen am Tyndallphänomen	114
7. William Wilson. Versuch einer Anwendung der Quantenhypothese auf die elektrische Entladung von heißen Körpern	116
8. Walther Gerlach. Zur Kritik der Strahlungsmessungen. III.	117
9. Walther Gerlach. Über die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes	117
10. Stephan Rybár. Über die experimentelle Bestimmung der absoluten Phasenänderungen des total reflektierten Lichtes. (Hierzu Tafel XIV.)	117
11. G. Hoffmann. Über ein Elektrometer hoher Empfindlichkeit	118
12. K. Tangl. Über die Grenzflächenspannung Platin-Wasser	122
13. August Wiegrebe. Die Beugung ebener Lichtwellen bei beliebiger Lage der Einfallsebene gegenüber der beugenden Kante	124
14. W. Eismarch. Über die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in dispergierenden Medien	125
15. Adolf Heydweiller. Über Größe und Konstitution der Atome	127
16. H. Baerwald. Über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen (Zur Kritik der Methoden)	128
17. E. Holm. Anwendung der neueren Planckschen Quantenhypothese zur Berechnung der rotatorischen Energie des zweiatomigen Gases	131
18. Peter Borisow. Die Energieverteilung in den Emissionsspektren der CaBi- und ScBi-Phosphore	132
19. Jan Kroo. Zur statistischen Elektronentheorie der Dielektrizität und des Magnetismus	134
20. C. E. Blom. Über Frequenzberechnungen und einige Beziehungen zwischen elastischen und thermischen Konstanten der festen Elemente	137
21. A. Byk. Zur Theorie der elektrischen und chemischen Atomkräfte	141
22. Paul Neubert. Über die Schichtung in der positiven Glühmantladung des Wasserstoffs	144
23. C. Dennecker. Über doppelte neutrale Punkte und die elektromotorischen Kräfte einiger Thermoelemente zwischen -200° und $+1000^{\circ}$ C.	144
24. Martin Sjöström. Über den störenden Einfluß des Zuhörers bei Wellenlängen- und Dekrementbestimmungen kurzer Hertzscher Wellen	148
25. M. v. Laue. Über den Temperatureinfluß bei den Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen	151
26. E. Schaposhnikow. Zur Relativdynamik des homogenen Körpers	153
27. M. v. Laue. Zur Dynamik der Relativitätstheorie; Entgegnung an Hrn. Schaposhnikow	157
28. T. Retzchinsky. Absorption anorganischer Salze im Ultraviolett	158
29. M. La Rosa. Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum im selbsttönenden Lichtbogen	159
30. M. v. Laue. Berichtigung zu der Arbeit über die dreizählige-symmetrischen Röntgenstrahlenaufnahmen an regulären Kristallen	159
Namenregister zum Jahrgang 1913.	159

Körp
in w
Vers
Curi
MeB
nielle

so ko
guter
getre
der F
Läng
An

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 42.

1. Die Koerzitivkraft des Nickels in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur; von R. Gans.

Um den Mechanismus der Magnetisierung ferromagnetischer Körper kennen zu lernen, habe ich die Koerzitivkraft des Nickels in weitem Temperaturbereich, nämlich von -185° bis zum Verschwinden des Ferromagnetismus $+360^{\circ}$, dem sogenannten Curieschen Punkte, gemessen.

1. Die Versuchsanordnung für höhere Temperaturen. Die Meßmethode war die magnetometrische mit einigen den speziellen Erfordernissen entsprechenden Änderungen.

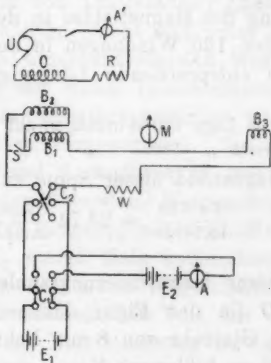


Fig. 1.

In Fig. 1 bedeutet M das Magnetometer, welches ich mir so konstruiert hatte, daß es kleine Schwingungsdauer mit sehr guter Dämpfung vereinigte.

Die Magnetisierungsspule bestand aus zwei voneinander getrennten, übereinander gewickelten Spulen B_1 und B_2 (in der Figur nebeneinander gezeichnet). Die mit Draht bewickelte Länge betrug 40 cm; die Spule hatte doppelte Wände (Fig. 2)

aus Messingrohr, ihr innerer Durchmesser betrug 4 cm, der äußere 5 cm. Zwischen diesen Wandungen konnte Wasser hindurchströmen, um den Spulendraht vor der Erwärmung des elektrischen Ofens zu schützen, der sich im Innern der Magnetisierungsspule befand.

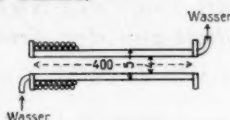


Fig. 2.

Die innere Spule B_1 bestand aus zwei Lagen Emaillendraht von 1 mm Durchmesser, deren erste 373 Windungen hatte, während die zweite 371 besaß. Der innere Durchmesser dieser Spule, der eigentlichen Meßspule, war 5 cm, der äußere 5,44 cm. Die äußere Spule B_2 war darüber gewickelt und bestand aus vier Lagen derselben Drahtsorte. Der Widerstand von B_1 war 2,8 Ohm, der von B_2 6,1 Ohm, die Summe betrug also 8,9 Ohm.

Zur Berechnung des Magnetfeldes in den mittleren Teilen der Spule B_1 wurden 130 Windungen in der Mitte der Spule abgezählt und die entsprechende Länge gemessen. Es ergab sich

für die erste Lage 130 Windungen auf 13,77 cm,
 „ „ zweite „ 130 „ „ 13,75 „

so daß sich das Magnetfeld dieser Spule zu

$$\frac{\Phi}{i} = \frac{4\pi \cdot 280}{13,76 \cdot 10} = 23,74 \frac{\text{Gauss}}{\text{Amp.}}$$

berechnet.

Im Innern dieser Magnetisierungsspule befand sich der elektrische Ofen O (in der Figur daneben gezeichnet). Er bestand aus einem Glasrohr von 8 mm lichter Weite, das auf einer Länge von 26 cm bifilar mit Konstantandraht von 0,5 mm Durchmesser bewickelt war. (Konstantan ist trotz seines Gehaltes an 40 Proz. Nickel unmagnetisch!)

Um trotz der Wärmeableitung an den Enden eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu erzielen, wurden die Enden dichter bewickelt als die Mitte, und zwar befanden sich an jedem Ende 29 Windungen auf 4,5 cm (= 6,45 Windungen/cm), in der Mitte 87 Windungen auf 17 cm (= 5,12 Windungen/cm). Der Draht war auf dem Glasrohr mit einem Brei von Magnesia

usta und Wasserglas festgelegt, damit er sich durch die Ausdehnung bei hohen Temperaturen nicht verschöbe. Schließlich wurde Asbestpappe herumgewickelt, bis der Ofen einen Durchmesser von 3,9 cm hatte und somit bequem in die Magnetisierungsspule von 4,0 cm hineinging.

Der Ofen wurde mit dem Wechselstrom eines Gleichstrom-Wechselstrom-Umformers U geheizt, die Stromstärke am Amperemeter A' abgelesen und mit dem Ruhstratschen Widerstand R auf einen beliebigen Wert eingestellt.

Die Messung vollzog sich folgendermaßen. Zuerst wurde der Schlüssel S geschlossen, so daß die Spule B_2 kurz geschlossen war und somit der Strom nur durch die Meßspule B_1 und die Kompensationsspule B_3 floß; dann wurde ein für alle Male die Lage von B_3 gesucht, in der sie die magnetische Wirkung von B_1 auf das Magnetometer M kompensierte.

Sodann wurde der Strom ausgeschaltet, S wieder geöffnet, der Nickelstab von 12 cm Länge und 0,6 cm Durchmesser aus der Argentanfabrik von Dr. Geitner (Auerhammer bei Aue, Erzgebirge) in den Ofen gelegt und unter dauernder Kühlung der Spule mittels hindurchfließenden Wassers der Ofen angeheizt, bis seine mit einem Thermoelement (vgl. unten) gemessene Temperatur konstant geworden war, und die Magnetisierung des Stabes vorgenommen. Zu dem Zwecke wurde bei offenem Schlüssel S , wodurch B_1 und B_2 hintereinandergeschaltet waren, der Widerstand W ausgeschaltet, die Wippe C_1 in die in der Figur ausgezogen gezeichnete Stellung gebracht und die Wippe C_2 einige Male kommutiert. Dabei war also die Batterie E_1 in den Strom eingeschaltet, deren Spannung bei der ersten Versuchsreihe 60 Volt, bei der letzten 120 Volt betrug. Der bei der Magnetisierung verwendete Strom betrug 6,74 bzw. 13,78 Amp., das hierdurch erzeugte äußere Feld 475 bzw. 950 Gauss.

Daß die Magnetisierungsfeldstärken von 950 Gauß stark genug waren, wurde dadurch bewiesen, daß die so bestimmten Koerzitivkräfte nur ganz wenig größer waren als bei der Magnetisierung mit 475 Gauss. Man erkennt es für Zimmertemperatur auch aus den Messungen von Weiss¹⁾ über die

1) P. Weiss, Journ. de phys. Mai 1910. Separatabdruck p. 17.

Sättigung des Nickels, die ergeben, daß bei dieser Feldstärke der Stab bis auf ca. 1 Proz. gesättigt ist.

Darauf verminderte man durch Einschalten der Ruhstratschen Widerstände W den Strom, den man schließlich durch Herausheben des Bügels der Wippe C_2 ganz öffnete.

Sodann wurde der Schlüssel S geschlossen, also die Spule B_1 ausgeschaltet, die Wippe C_1 umgelegt, somit die Akkumulatoren-batterie E_2 und das Präzisionsamperemeter A eingeschaltet und der Strom wieder, aber in entgegengesetzter Richtung, mittels C_2 geschlossen und so lange verstärkt, bis der Magnetometer-ausschlag Null war. Das dieser Stromstärke entsprechende Feld ist die gesuchte Koerzitivkraft.

Unmittelbar nach dieser Messung wurde die Magnetisierung in entgegengesetzter Richtung wie vorher erzeugt und auf dem entgegengesetzt laufenden Hysteresisast die Koerzitivkraft bestimmt. Das Mittel der beiden so beobachteten Werte ist frei von einer während der Zeit des Anheizens etwa auftretenden Nullpunktverschiebung des Magnetometers.

Je nach dem Werte der Koerzitivkraft wählte ich für die Spannung der Batterie E_2 6 bis 10 Volt.

Aus folgenden Gründen habe ich die soeben beschriebene Versuchsanordnung gegen die übliche ein wenig verändert.

Da es darauf ankam, die Sättigung zu erreichen, so mußte das Magnetisierungsfeld stark sein, während das Koerzitivfeld schwach ist, besonders bei hohen Temperaturen. Deshalb wurde die Spule zur Erzeugung der Felder in zwei unterteilt. B_1 und B_2 hintereinandergeschaltet dienten zur Magnetisierung, B_1 allein zum Messen. Das hatte den weiteren Vorteil, daß zum Messen nur die beiden innersten Lagen der Spule benutzt werden konnten, die infolge ihres geringeren Durchmessers ein gleichmäßigeres Feld erzeugten. Ferner konnte man, wenn man beim Absteigen auf dem Hysteresisast den Strom Null erreicht hatte, die Batterie E_1 mit der hohen Magnetisierungsspannung (60 bzw. 120 Volt) durch Umlegen der Wippe C_1 mit der Batterie E_2 (6—10 Volt) zum Messen der Koerzitivkraft vertauschen, wodurch man bequemer die schwächeren Ströme erzeugen konnte, die zum Koerzitivfeld nötig waren. Und schließlich konnte man das Präzisionsamperemeter dauernd mit empfindlicherem Meßbereich hinter E_2 einschalten, ohne

es den häufigen Kommutierungen des Magnetisierungsstromes auszusetzen, was natürlich nicht möglich gewesen wäre, wenn man eine einzige Spule und eine einzige Batterie gehabt hätte.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß man den Entmagnetisierungskoeffizienten des Nickelstabes nicht zu kennen braucht, noch das Erdfeld am Orte des Magnetometers bestimmen mußte, da die Koerzitivkraft durch die Magnetisierung Null charakterisiert ist.

2. *Die Eichung des Thermoelementes.* Das Thermoelement bestand aus Konstantan und Kupfer. Es wurde vor der Eichung einige Male auf über 400° erhitzt und änderte dann die Konstanten seiner Thermokraft nicht mehr, war also für meine Zwecke zu gebrauchen.

Es wurde so benutzt, daß die kalten Lötstellen sich stets auf 0° befanden. Zum Eichen diente der Siedepunkt des Wassers, sowie die Schmelzpunkte des Zinns (232°), Bleis (327°) und Zinks (419°), die als chemisch reine Metalle von Merck in Darmstadt geliefert waren.

Die Methode war die von Holborn und Day¹⁾ in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgearbeitete Tiegelmethode.

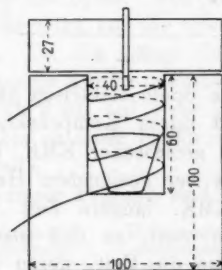


Fig. 3.

Der Ofen zum Eichen war folgendermaßen konstruiert (vgl. Fig. 3). Ein Messingrohr von 4 cm Durchmesser und 6 cm Höhe war, durch sehr dünnes Asbestpapier isoliert, mit einer Spule von Konstantandraht von 0,5 mm Durchmesser umwickelt und unten durch eine kreisförmige Asbestscheibe geschlossen. Das Ganze war eingebaut in einen würfelförmigen

1) A. Holborn u. L. Day, Ann. d. Phys. 2. p. 523. 1900.

Kasten aus Asbestpappe von 10 cm Seitenlänge, der völlig mit *Magnesia usta* gefüllt war, und dessen Kanten mittels dünnen Asbestpapiers und Wasserglas gut verklebt waren.

Auf diesen Kasten paßte gut ein Deckel aus Asbestpappe von 2,7 cm Höhe, ebenfalls mit *Magnesia usta* gefüllt, durch dessen Mitte ein dünnes Glasrohr ging, um dem Thermoelement den Eintritt in den Kasten zu gestatten.

Im Innern desselben befand sich ein glasierter Porzellantiegel von 3,5 cm Durchmesser und 3 cm Höhe, der mit dem betreffenden Metall zum Eichen gefüllt war. Die Lötstelle wurde nicht direkt durch das Glasrohr des Deckels in den Tiegel eingeführt, sondern, um die Berührung mit dem Metall zu vermeiden, mit einem unten geschlossenen dünnwandigen Glasrohr von $2\frac{1}{2}$ mm lichter Weite umgeben.

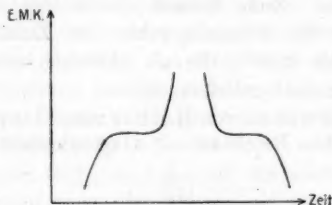


Fig. 4.

Sodann wurde die Spule elektrisch geheizt und jede Minute die Thermokraft durch Kompensation mit einem Akkumulator von genau gemessener EMK. bestimmt. Schmilzt das Metall, so bleibt bei geeignetem Heizstrom infolge der Schmelzwärme die EMK. längere Zeit konstant. Dasselbe findet beim Erstarren statt, so daß man zwei Kurven bekommt, deren Abszisse die Zeit, deren Ordinate die EMK. ist, aus denen man die dem Schmelz- bzw. Erstarrungspunkte entsprechende EMK. genau bestimmen kann (vgl. Fig. 4).

Die Resultate sind folgende (vgl. auch Fig. 5):

Temp.	EMK. in Volt	EMK. ber.	beob. — ber.
99,3°	$44,03 \cdot 10^{-4}$	$43,69 \cdot 10^{-4}$	+ 0,34
232	111,8 "	112,0 "	- 0,2
327	167,9 "	167,9 "	± 0,0
419	227,6 "	227,6 "	± 0,0

Die EMK. e läßt sich in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur t durch die Formel

$$e = 0,4079 t + 0,0003228 t^2 \text{ in } 10^{-4} \text{ Volt}$$

darstellen, wie die berechneten Werte der Tabelle zeigen.

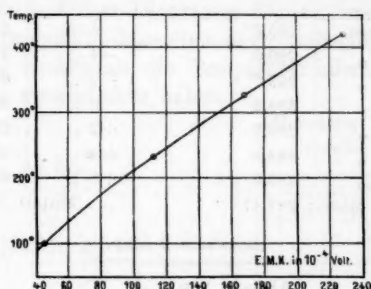


Fig. 5.

Nach Beendigung aller Messungen wurde das Thermo-
element noch einmal in schmelzendem Blei (327°) geprüft und er-
gab die EMK. $166,8 \cdot 10^{-4}$ Volt, während bei der ersten Eichung
 $167,9 \cdot 10^{-4}$ Volt gefunden war, d.h. die Konstanz war befriedigend.

3. Die Prüfung des Ofens. Vor Beginn der Messungen
wurde der elektrische Ofen auf die Gleichmäßigkeit der Tem-
peratur untersucht. Da die Länge des Nickelstabes 12 cm
betrug, wurde mit einem Kupfer-Konstantanthermoelement die
Temperatur von 2 zu 2 cm auf einer Strecke von 12 cm ge-
messen, und zwar bis zu einer Entfernung von 6 cm von der
Mitte nach jeder Seite.

Die Resultate dieser Prüfung sind folgende:

Heizstrom 1 Amp.		Heizstrom 1 Amp. (2. Messung.)	
Abstand von der Mitte	Temp.	Abstand von der Mitte	Temp.
- 6 cm	127,0°	- 6 cm	127,0°
- 4 "	127,0	- 4 "	126,9
- 2 "	126,6	- 2 "	126,4
0 "	127,6	0 "	126,2
+ 2 "	127,8	+ 2 "	127,2
+ 4 "	127,8	+ 4 "	127,4
+ 6 "	127,4	+ 6 "	127,4
Mittel: 127,17°		Mittel: 126,93°	

Heizstrom 1,72 Amp.

Abstand von der Mitte	Temp.
-6 cm	289,8°
-4 "	290,0
-2 "	289,7
0 "	289,2
+2 "	289,3
+4 "	289,3
+6 "	289,0
Mittel: 289,47°	

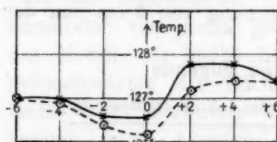
Heizstrom 1,72 Amp.
(2. Messung.)

Abstand von der Mitte	Temp.
-6 cm	289,3°
-4 "	289,7
-2 "	289,4
0 "	289,0
+2 "	289,3
+4 "	289,3
+6 "	289,0
Mittel: 289,29°	

Heizstrom 2 Amp.

Abstand von der Mitte	Temp.
-6 cm	366,0°
-4 "	365,1
-2 "	364,5
0 "	363,6
+2 "	364,8
+4 "	365,4
+6 "	365,4
Mittel: 364,97°	

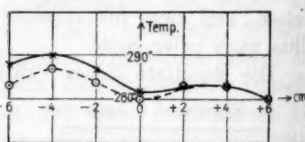
Heizstrom 1,0 Amp.



x — erste } Messung.
 ○ — zweite }

Fig. 6a.

Heizstrom 1,72 Amp.



x — erste } Messung.
 ○ — zweite }

Fig. 6b.

Wie man aus den Tafeln und den Diagrammen Fig. 6a, 6b, 6c sieht, ist die Gleichförmigkeit der Temperatur im Ofen hervorragend, zumal wenn man berücksichtigt, daß durch das Einführen des gut leitenden Nickelstabes die Temperaturdifferenzen noch stark heruntergedrückt werden.

Dieser Ofen war ausnahmsweise gut. Er ging am Schluß der Messungen entzwei, und da ich noch einige Kontrollmessungen machen wollte, baute ich mir mit derselben Sorgfalt wie vorher einen anderen. Wie man aber aus der folgenden Tabelle und dem Diagramm Fig. 6d ersieht, war die Temperaturverteilung in demselben ungleichförmiger, doch auch hier wird der Nickelstab die Temperaturdifferenzen bis auf kleine Beträge ausgeglichen haben.

Heizstrom 2,0 Amp.

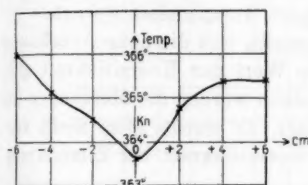


Fig. 6c.

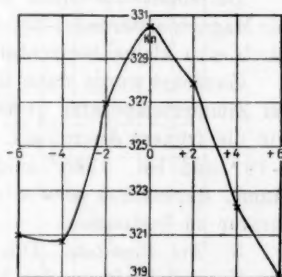
Heizstrom 1,72 Amp.
(zweiter Ofen).

Fig. 6d.

Abstand von der Mitte	Temp.
-6 cm	321,0°
-4 „	320,7
-2 „	326,9
0 „	330,5
+2 „	327,9
+4 „	322,8
+6 „	319,0

Mittel: 324,0°

4. Die Versuchsanordnung für tiefe Temperaturen. Um bei der Sublimationstemperatur der festen Kohlensäure in Äther (-79°) und beim Siedepunkt der flüssigen Luft, der wegen der fraktionierten Destillation als -185° angenommen wurde, die Koerzitivkraft zu messen, mußte die Versuchsanordnung verändert werden.

Die Magnetisierungsspule wurde vertikal in einem Abstände von 25 cm vom Magnetometer aufgestellt und in ihr

Inneres ein Dewarsches Gefäß eingeführt, in dem sich koaxial der Nickelstab befand, und zwar in solcher Höhe, daß der Stab in der Mitte der Spule war, damit das Feld möglichst gleichförmig wäre.

Die Magnetisierung wurde durch die Wirkung des unteren Pols auf die Magnetometernadel gemessen, dessen Lage nach Kohlrausch in einer Entfernung von $\frac{5}{12}$ der Stablänge vom Stabmittelpunkt angenommen wurde. Spule mit Dewargefäß und Nickelstab wurden so justiert, daß der fragliche Pol und die Magnetometernadel in derselben Horizontalebene lagen.

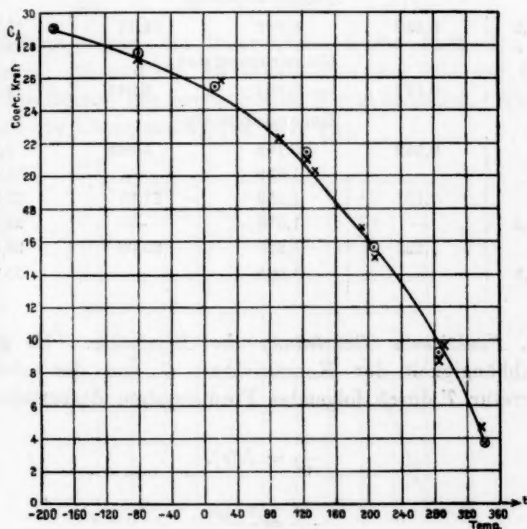
Da somit die Spule ein wenig unsymmetrisch bezüglich der Magnetometernadel lag, mußte ihr Feld am Orte der Nadel durch eine kleine horizontale Spule kompensiert werden.

Zunächst wurde dann festgestellt, daß die neue Anordnung bei Zimmertemperatur denselben Wert der Koerzitivkraft gab, wie die frühere Anordnung. Sodann wurden die Messungen bei -79° und bei -185° ausgeführt, es wurde aber nicht versäumt, dazwischen wieder die Koerzitivkraft bei Zimmertemperatur zu bestimmen.

5. *Die Resultate.* Die folgende Tabelle gibt die Werte der Koerzitivkraft in der Reihenfolge, in der sie gewonnen worden sind. Das magnetisierende äußere Feld betrug stets 475 Gauss. Die erste Spalte gibt die Temperatur, die zweite die zur Erzeugung der Koerzitivkraft nötige Stromstärke i , die dritte die nach der Formel $C = 23,74 i$ berechnete Koerzitivkraft.

Temp. t	i in Amp.	C in Gauss
19,0°	1,101	26,13
92,5	0,940	22,31
17,3	1,098	26,06
135	0,855	20,30
193	0,706	16,76
19,5	1,071	25,42
292	0,410	9,792
19,2	1,081	25,66
335	0,200	4,747
246	0,541	12,84
14	1,080	25,63
348	0,123	2,919
190	0,699	16,59
15	1,076	25,53

Wie man sieht, haben wir in dieser Versuchsreihe die Temperatur zwischen 14° und 348° steigen und fallen lassen. Wir erkennen aus dem Diagramm Fig. 7, daß die Koerzitivkraft eine eindeutige Funktion der Temperatur ist, unabhängig von der Vorgeschichte, daß wir es also mit einer reversiblen Erscheinung zu tun haben.



Die Kreuze in dem Diagramm bedeuten die Messungen bei Magnetisierung mit einem äußeren Felde von 475 Gauss, die Kreise bei Magnetisierung mit 950 Gauss, und zwar sind die Messungen bei Zimmertemperatur zum Mittel vereinigt.

Fig. 7.

Um sodann zu sehen, ob bei einem äußeren Felde von 475 Gauss bereits genügend Sättigung eingetreten war, wurde noch eine Meßreihe mit Magnetisierungsfeldern von 475 und 950 Gauss gemacht, deren Ergebnisse in folgender Tabelle niedergelegt sind.

Temp. t	i in Ampere bei Magnetisierungsfeld von		C in Gauss bei Magnetisierungsfeld von	
	475 Gauss	950 Gauss	475 Gauss	950 Gauss
15°	1,075	1,102	25,51	26,16
122,7	0,881	0,895	20,92	21,24
	Zimmertemperatur			
207,2	0,639	0,662	15,17	15,71
	Zimmertemperatur			
286	0,377	0,387	8,948	9,186
	Zimmertemperatur			
339	0,162	0,165	3,845	3,917
15	—	1,059	—	25,13
-79	1,151	1,159	27,33	27,51
15,2	—	1,070	—	25,40
-185	1,223	1,220	29,03	28,96
14,8	—	1,068	—	25,35

6. Funktionelle Darstellung der Ergebnisse. Es gelingt, die Abhängigkeit der Koerzitivkraft C von der absoluten Temperatur T durch folgendes Formelsystem darzustellen:

$$(1) \quad \frac{T}{\Theta} = L(x),$$

$$(2) \quad \frac{C}{C_0} = \frac{3L(x)}{x},$$

wo

$$(3) \quad L(x) = \operatorname{ctgh} x - \frac{1}{x}$$

bedeutet.

Θ ist hierin die absolute Temperatur des Curieschen Punktes, d. h. die Temperatur, bei der Nickel aufhört, ferromagnetisch zu sein; C_0 ist die Koerzitivkraft beim absoluten Nullpunkt.

Nehmen wir $\Theta = 273^\circ + 360^\circ = 633^\circ$, $C_0 = 29,40$ Gauss an, so erhalten wir folgende Tabelle der Beobachtungen bei Magnetisierungsfeldern von 950 Gauss:

T	C	T/θ	C/C_0
88°	28,96	0,1390	0,9851
194	27,51	0,3065	0,9358
288	25,51	0,4550	0,8678
396	21,24	0,6256	0,7225
480	15,71	0,7582	0,5345
559	9,186	0,8891	0,3125
612	3,917	0,9670	0,1333

Zeichnet¹⁾ man die theoretische Kurve nach den Gleichungen (1), (2) und (3), so erhält man das Bild der Fig. 8, in der die Kreuze die beobachteten Werte bedeuten. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung sehr gut.

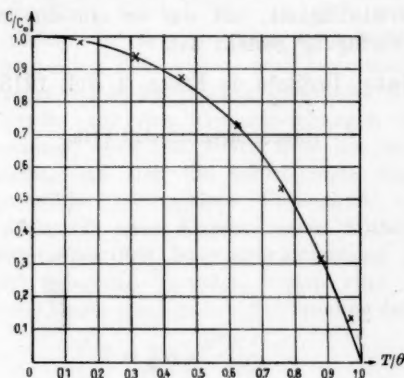


Fig. 8.

Wir haben als Curieschen Punkt 633° abs. Temp. angenommen, während dieser Wert nach Weiss²⁾ 631° abs. Temp. beträgt.

Die Funktion, welche die Beobachtungen darstellt, ist nicht etwa dieselbe, durch die Weiss³⁾ beim Magnetit die

1) Man beachte die Zahlentabelle zur Berechnung der Funktionen $L(x)$ und $L(x)/x$ bei R. Gans, Gött. Nachr. 1911. Separatabdruck p. 45.

2) Vgl. O. Bloch, Über die magn. Eigenschaften der Nickel-Kobalt-Legierungen. Dissertation. Zürich 1912.

3) P. Weiss, Bull. des séances de la soc. Franç. de Phys. 1907. Separatabdruck p. 7.

Sättigung bzw. die Remanenz R als Funktion der Temperatur so gut ausgedrückt hat, sondern die inverse, d. h. es sind Abszisse und Ordinate vertauscht, oder analytisch ausgedrückt: Wenn $R/R_0 = \varphi(T/\theta)$ die Remanenz als Funktion der Temperatur darstellt, so ist $T/\theta = \varphi(C/C_0)$ die Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Temperatur. Einstweilen möge die oben gegebene funktionelle Darstellung als rein empirische Beziehung gelten.

Demnächst soll an demselben Nickelstab die Remanenz als Funktion der Temperatur gemessen werden.

Die Vorversuche für obige Arbeit habe ich im Wintersemester 1911/12 im Physikalischen Institut der Universität Straßburg gemacht. Ich danke Hrn. Prof. Braun herzlichst für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die hierzu nötigen Mittel zur Verfügung gestellt hat.

La Plata, Instituto de Física, 1. Juli 1913.

(Eingegangen 25. Juli 1913.)

2. Die hydrodynamischen Wirkungen einer schwingenden Luftmasse auf zwei Kugeln; von Georg Thomas.

(Teilweise nach der Gießener Dissertation bearbeitet.)

Die Rippenbildung bei den Kundtschen Staubfiguren ist von W. König¹⁾ auf die Wirkung hydrodynamischer Kräfte zurückgeführt worden, wie sie sich zwischen zwei Körpern ausbilden, die sich in einer strömenden oder hin und her schwingenden Flüssigkeits- oder Gasmasse befinden.²⁾ Für den einfachsten Fall kugelförmig gestalteter Körper lassen sich diese Kräfte aus den Grundgleichungen der Hydrodynamik berechnen, wenn man weiter noch die vereinfachende Annahme macht, daß sich die schwingende Gasmasse wie eine inkompressible, reibungslose Flüssigkeit verhält. Es ergibt sich dann für zwei Kugeln, deren Mittelpunkte auf einer zur Strömungs- oder Schwingungsrichtung der Flüssigkeit senkrecht gelegenen Geraden liegen, eine Anziehungskraft, die für die Dauer einer ganzen Schwingung den Mittelwert

$$X = \frac{3}{2} \pi \mu \frac{R^3 R'^3 w_0^2}{r_0^4}$$

hat, während sich für die gleichen Kugeln, wenn sie in Richtung der Strömung oder Schwingung hintereinander liegen, eine Abstoßungskraft ergibt, deren Größe im Mittel

$$Z = 3 \pi \mu \frac{R^3 R'^3 w_0^2}{r_0^4}$$

ist, also bei gleichen Verhältnissen doppelt so groß wie die Anziehungskraft im vorhergehenden Falle. Hierin bedeutet μ

1) W. König, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wissensch., p. 46. 1890; Wied. Ann. 42. p. 353 u. 549. 1891; 43. p. 43. 1891.

2) Vgl. V. Bjerknes, Vorlesungen über hydrodynamische Fernkräfte nach C. A. Bjerknes' Theorie. Leipzig, J. A. Barth. 1900. 2. Bd. p. 189.

die Dichte der Flüssigkeit (der Luft bei den Kundtschen Staubfiguren), R und R' die Radien der Teilchen, die in erster Annäherung als Kugeln betrachtet werden, w_0 die Maximalgeschwindigkeit der Strömung, r_0 den Zentralabstand der Kugeln, der als groß gegen ihre Radien angenommen ist; w_0 ist bei Schwingungen mit der Amplitude a und der Schwingungszahl n gleich $2\pi a n$.

Das Vorhandensein dieser Kräfte ist von W. König¹⁾ durch einen Versuch mit zwei Holundermarkkugeln, die in geringem Abstände voneinander in einer Kundtschen Röhre an feinen Fäden aufgehängt waren, qualitativ bewiesen worden. M. Seddig²⁾ wiederholte diesen Versuch in einer offenen Orgelpfeife. Später hat Robinson³⁾ die Theorie experimentell zu prüfen versucht, indem er als eingelagertes Pulver Eisenfeile nahm und die hydrodynamische Kraft durch die Wirkung eines Magnetfeldes kompensierte. In einer späteren Arbeit⁴⁾ entwickelte er auf Grund der Königschen Theorie das Gesetz, nachdem der Rippenabstand in einer Kundtschen Röhre vom Bauch nach dem Knoten hin infolge der Verminderung der Geschwindigkeit der Luftschwingung abnehmen muß, und fand dies Gesetz durch die Versuche bestätigt. Cook⁵⁾ dagegen glaubte, aus seinen Beobachtungen der Vorgänge in einer Kundtschen Röhre den Schluß ziehen zu sollen, daß außer den hydrodynamischen auch noch Reibungswirkungen in Betracht kämen. Er fand nämlich, daß kleine Siegellackkugeln in einer Kundtschen Röhre sich bei sehr kleinen Abständen gerade umgekehrt verhielten, als es die rein hydrodynamischen Kräfte verlangen. Er untersuchte ferner⁶⁾ manometrisch die Druckverteilung an der Oberfläche von Kugeln, die sich neben- oder hintereinander in einer von einem konstanten Luftstrom durchflossenen Röhre befanden, und fand auch hier, daß aus der Druckverteilung das den hydrodynamischen Kräften entgegengesetzte Verhalten folgen würde.

1) W. König, Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterricht 8. p. 193. 1895.

2) M. Seddig, Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterricht 21. p. 90. 1908.

3) J. Robinson, Physik. Zeitschr. 9. p. 807. 1908.

4) J. Robinson, Phil. Mag. (6) 18. p. 180. 1909; 19. p. 476. 1910.

5) S. R. Cook, Phil. Mag. (6) 3. p. 471. 1902.

6) S. R. Cook, Phil. Mag. (6) 6. p. 424. 1903.

Nun lassen sich die Beobachtungen an langsamem Gleichstrom nicht ohne weiteres auf Schwingungen übertragen. Es handelt sich bei den Staubfiguren um sehr schnelle Schwingungen und um hohe Momentanwerte der Stromgeschwindigkeit, bei denen die Reibung gegenüber der hydrodynamischen Wirkung zurücktritt. Daß also das von Cook beobachtete abweichende Verhalten seiner kleinen Kügelchen in einer Kundtschen Röhre wirklich durch die Reibung bedingt ist, dürfte wohl noch nicht mit Entschiedenheit zu behaupten sein.

Es erschien daher wünschenswert, die Kräfte zwischen zwei Kugeln in einer schwingenden Luftmasse einmal genau zu messen. Solche Messungen in dem Schwingungsbauch einer tönenden Luftsäule auszuführen, war nicht möglich, da sich, wie Lord Rayleigh¹⁾ gezeigt hat, zwischen Bauch und Knoten in einer schwingenden Luftsäule eine Luftzirkulation ausbildet, die auf die leicht beweglich aufgehängten Kügelchen eine fortführende Wirkung ausüben und dadurch die von den Luftschwingungen herrührenden rein hydrodynamischen Kräfte vollständig verdecken kann. Wohl aber läßt sich auf das gestellte Problem die Methode anwenden, mittels deren Zernov²⁾ das Drehungsmoment eines runden Scheibchens in einer schwingenden Luftmasse untersucht hat.

Die Apparate.

Die gewöhnliche elektromagnetisch erregte, lotrecht gestellte Stimmgabel liefert wegen des feststehenden Platinkontaktes einen unreinen Ton und eine ungleichmäßige Amplitude. Zur Beseitigung dieser Mißstände wurde die Unterbrechungsstelle von mir anders konstruiert; der Platinstift schlägt nicht mehr gegen eine festsitzende Platte,

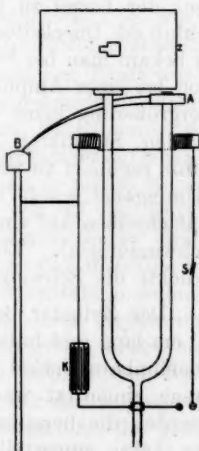


Fig. 1.

1) Lord Rayleigh, Philos. Transactions 175. p. 1. 1883.

2) W. Zernov, Ann. d. Phys. 26. p. 79. 1908.

sondern taucht in eine Quecksilberkuppe ein. Die Neuordnung zeigt Fig. 1. *Z* ist der schwingende Zylinder, dessen Achse mit der Ebene der Stimmgabelzinken zusammenfällt; *A* das Gegengewicht an der freien Zinke, das nach Belieben verschoben werden konnte. An dieses ist ein sichelförmig gebogener Draht angelötet, der in der schief gestellten Platinspitze *B* endigt. Die Spitze berührt die konvexe Oberfläche einer Quecksilbermasse in einem Näpfchen mit Stromzuleitung. Die Erregung der Stimmgabel geschah durch zwei nach oben und unten verschiebbare Spulen an der Außenseite der Zinken. Parallel zur Funkenstrecke war ein Kondensator *K* gelegt. Eine Akkumulatorenbatterie von 6 Volt lieferte den Strom, der durch Stromschlüssel *S* geschlossen wurde. Die Stimmgabel war in eine Holzplatte geschraubt und diese durch Eisenstäbe mit Gewinde fest an eine in die Zimmerwand gemauerte Steinkonsole angepreßt. Ein an derselben Holzplatte angeschraubter Arm trug den verstellbaren Unterbrecherrnapf. Die Magnetspulen wurden so festgestellt, daß die Eisenkerne gerade gegenüber der Stelle des Knotens des ersten Obertons der Gabel zu liegen kamen. Wurde dann nach Stromschluß die Quecksilbermasse durch leichtes Klopfen erschüttert, so bekam man bei Feineinstellung der Kuppe einen sehr reinen Ton bei einer Amplitude, die selbst bei Messung mit 20facher Vergrößerung keine merkliche Unregelmäßigkeit aufwies. Ein in den Stromkreis gelegter Widerstand brauchte deswegen kaum reguliert zu werden. Die Schwingungszahl der belasteten Stimmgabel wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Aufschreiben auf einer beruhten Walze zu 81 gefunden (ganze Schwingungen). Ein anfänglich aufgesetzter Pappzylinder drückte die Schwingungszahl auf 61 herab.

Der Zylinder bestand aus dünnem Aluminiumblech, war 10 cm lang und hatte 8 cm Durchmesser. Beide Böden waren abnehmbare Deckel mit Glimmerfenster, in die je ein Achsenkreuz eingeritzt war. Durch Anvisieren der beiden Kreuze konnten die hereingebrachten Kugeln genau in die Richtung der Achse eingestellt werden. Auf der Vorderseite trug der Zylindermantel ein Glimmerfenster mit einem schmalen, 6 bis 8 mm langen Schlitz zum Hindurchstecken des Armes für die Standkugel. Dieser Arm war in einem Gestell verschiebbar und am Ende zugespitzt; die Kugel wurde dann vom Zylinder-

Hyd

inneren
gegen
zum
Kugel
Öffnu
Durch
der
und
werde
diente
bis
vorden
zur
wenn

I
einem
einger
Stimm
ten B
Gerac
durch

I
mit
ein
vor
wurde
der
messe
geteil
lesung

Die
das
drehe
verste
Platin
war
draht
unter
und
ein

innern aus auf die Spitze gedrückt. Dem Glimmerblättchen gegenüber hatte die Wand einen zweiten, längeren Schlitz zum Hindurchstecken des Armes für die andere, die bewegliche Kugel. Endlich hatte der Zylinder oben in der Mitte eine Öffnung, die durch eine Glimmerscheibe verschlossen war. Durch dieses Fenster hindurch konnte dann die Einstellung der Kugeln senkrecht und parallel zur Achse nachgeprüft und der Zwischenraum der beiden Kugeln schärfer beleuchtet werden. Zur Messung der Oberflächenabstände der Kugeln diente ein Mikroskop mit Okularskala, die eine Genauigkeit bis $\frac{1}{10}$ mm gestattete. Dieses Mikroskop wurde vor das vordere Glimmerfenster gesetzt, wenn die Kugelzentrale parallel zur Achse war und vor das Fenster auf dem linken Deckel, wenn die Zentrale senkrecht zur Achse stand.

Die Amplituden des schwingenden Zylinders wurden an einem in mittlerer Höhe angeklebten versilberten und mehrfach eingeritzten Glimmerscheibchen gemessen. Bei Erregung der Stimmgabel ziehen sich die Risse und Punkte des scharf beleuchteten Blättchens zu Banden und geraden Linien aus; die Länge einer Geraden ist dann gleich der doppelten Amplitude. Sie wurde durch ein Ablesemikroskop mit 20facher Vergrößerung gemessen.

Die absolute Messung der hydrodynamischen Kraft wurde mit einer Drehwage ausgeführt. Als Torsionsdraht diente ein 68 cm langer Platindraht von $\frac{1}{10}$ mm Durchmesser, der vor Beginn der Messungen einige Zeit mit Belastung aufgehängt wurde. Er war an einem Ende eingeklemmt in einem Konus, der zentrisch mit einer Teilkreisscheibe von 15 cm Durchmesser verbunden war. Der Teilkreis war in halbe Grade geteilt und ging an einem Nonius vorbei, so daß man die Ablesungen des Drehwinkels bis $1'$ genau durchführen konnte. Die Kreisscheibe war fest verbunden mit einem Ansatzrohr, das in einer auf einem Grundbrette feststehenden Hülse sich drehen konnte. Durch 3 Stellschrauben konnte das Brett verstellt und damit der Torsionskopf und der daran hängende Platindraht höher oder tiefer gestellt werden. An die Hülse war als Verlängerung ein Glasrohr angesetzt, das den Torsionsdraht umgab und ihn so vor Luftströmungen schützte. Das untere Drahtende ragte nur ein wenig aus dem Rohr heraus und war eingespannt in eine Klemmschraube, an der durch ein kurzes Ansatzstück die Wage befestigt war. Die Wage-

arme sowie alle Teile am unteren Ende mußten aus eisenfreiem Stoff hergestellt werden, denn es zeigte sich, daß das magnetische Feld der in der Nähe aufgestellten Spulen zur Erregung der Stimmgabel die Lage des früher verwendeten Hebelarmes aus Stahl beeinflusste. Die Wagearme waren aus Messingrohr und hatten ungleiche Länge. Am kürzeren Arme war ein verstellbares Ballastgewicht aufgesetzt, in dem anderen konnte für die Messung der Kraft bei axialer Lage der Kugeln ein zugespitztes Messingstäbchen mit Reibung verschoben werden. Um den Faden straff zu spannen, wurde an einer Verlängerungsstange eine schwere Scheibe angefügt; sie wirkte gleichzeitig als Dämpfung für die Torsions- und seitlichen Schwingungen der Wage, da sie in Glyzerin eintauchte. Die ganze Vorrichtung war durch einen Pappkasten mit Türen gegen Luftzug geschützt. Aus der Vorderwand ragte der Wagearm mit dem Messingstäbchen heraus; die Spitze ging dann durch den Schlitz in der Wand des Aluminiumzylinders. Nun konnte man die eine Kugel auf die Spitze aufsetzen, die Wage durch Verschieben des Ballastgewichtes ausbalancieren, dann frei beweglich machen und durch Heben oder

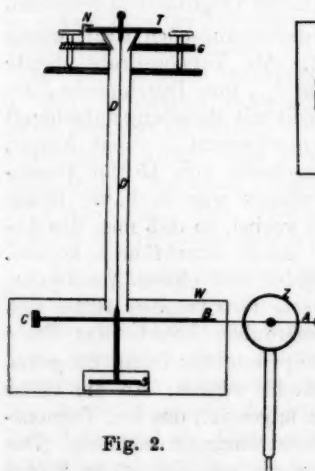


Fig. 2.

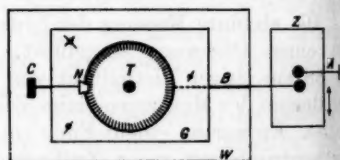


Fig. 3.

Senken des Teilkreises die Kugel mit Hilfe der Kreuze auf den Zylinderdeckeln zentrieren. Das nicht vor Luftzug geschützte Stück des Wagearmes zwischen Vorderwand des Schutzkastens und Zylinderwand war etwa 3 cm lang.

Die Figg. 2 und 3 geben ein Bild der Anordnung bei der Messung der Kräfte für axiale Lage der Kugeln, und zwar die Seitenansicht und die Aufsicht.

Es ist *A* der Arm mit der Standkugel, *B* der Wagearm mit der zweiten Kugel, *C* das Gegengewicht, *D* der Platindraht, *T* der Teilkreis, *N* der Nonius, *S* die Dämpfungsscheibe und *W* die Schutzhülle, *G* das Grundbrett mit den Stellschrauben.

Für die Kräfte bei äquatorialer Kugelanordnung mußte die Wage umgebaut werden. An das eine Ende des Stabes wurde ein Rohr angesetzt und kreisförmig gebogen. In *D* ist die Wage am Platindraht aufgehängt, *C* sind die Gewichte zum Ausgleichen der Wage, die von der Hülle *W* umgeben wird, Fig. 4.

Durch Drehung am Teilkreis und auch durch Verschiebung des Grundbretts und der Standkugel konnte der Oberflächenabstand verändert werden und zwar so, daß die Kugeln stets symmetrisch zur Zylindermittle lagen. Die Luftbewegungen im Zimmer wurden dadurch abgehalten, daß der ganze Arbeitsplatz mit einer 2 m hohen Rollwand umgeben war.

Die Messungen geschahen in der Weise, daß nach Erregen der Stimmgabel durch Drehen an der Teilkreisscheibe der anfängliche Oberflächenabstand wieder eingestellt wurde; der Drehwinkel ist ein unmittelbares Maß für die scheinbare Kraft zwischen den Kugeln. Um große Schwingungen der Wage, die beim Tonerregen eintreten, zu verhindern, waren links und rechts vom Wagearm zwei feine Enden eines dünnen Platindrahtes aufgestellt, gegen die der Arm schlagen konnte. Die Berührung durfte nur an einem Punkte erfolgen, weil sonst bei der großen Empfindlichkeit der Wage der Arm hätte hängen bleiben können. Bei dem sektorenförmigen Wagearm war ein Glimmerblättchen aufgesetzt, das an die vorn und hinten angebrachten Platinspitzen schlug.

Beobachtet wurde immer bei drei Amplituden, bei $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ und 1 mm, das heißt bei einer Linienlänge von 20, 30 und 40 Teilstrichen der Skala im Mikroskop. Die benutzten Kugeln waren gleichgroße, mit Paraffin überzogene Korkkugeln von je 15,6 und 10,4 mm Durchmesser, die durch Polieren mit

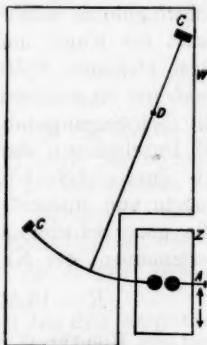


Fig. 4.

Leder eine sehr gute Oberfläche bekamen, und zwei Schrotkörner von 5,6 mm Durchmesser, die unter dem Mikroskop fast vollkommene Kugelgestalt zeigten. Bei der Einstellung des Oberflächenabstandes wurde von $\frac{1}{2}$ mm ausgegangen; die obere Grenze bei axialer Lage der Kugeln war gegeben durch die Enge des Schlitzes, durch den der bewegliche Wagearm ging; bei äquatorialer Lage kam man bald der Zylinderwand zu nahe. Um die Messung der absoluten Größe der hydrodynamischen Kräfte durchzuführen, mußte die Richtkraft des Platindrahtes ermittelt werden. Sie wurde aus Schwingungen nach dem gewöhnlichen Verfahren gefunden. Statt der Kugel und des Gegengewichtes wurden zwei nach oben stehende Spitzen zur Aufnahme der Zusatzträgheitsmomente eingesetzt in einem Achsenabstand von je 15,25 cm. Die Schwingungsdauer der unbelasteten Wage, gemessen aus 10 Durchgängen durch die Ruhelage betrug $t_1 = 212,6$ Sek. Als Zusatzträgheitsmomente dienten zwei angebohrte Stahlkugeln von zusammen 16,55 g Gewicht und 0,64 cm Radius. Die neue Schwingungsdauer war $t_2 = 256,6$ Sek. Das Trägheitsmoment der Kugeln ist

$$K = 16,55 \cdot 15,25^2 + \frac{2}{5} \cdot 16,55 \cdot 0,64^2 \text{ C. G. S.}$$

und die Richtkraft des Fadens somit

$$R = \frac{K \cdot \pi^2}{t_2^2 - t_1^2}.$$

Die Wage war so gebaut, daß die wirksame Hebelarmlänge bei beiden Arten der Messung 19 cm betrug. Dann entspricht einer Drillung um 1' eine Kraft von der Größe

$$P = \frac{R}{19 \cdot 57,3 \cdot 60} \text{ Dyne.}$$

Die Rechnung ergibt, daß 1' Drehung einer Kraft von 0,000115 Dyne gleichwertig ist.

Die Feststellung, daß eine einzige Kugel durch die Luftbewegung in dem Zylinder nicht nach irgend einer Richtung getrieben wurde, geschah in der Weise, daß nach Herausnahme der Standkugel die Stimmgabel erregt wurde. Die bewegliche Kugel befand sich nun allein im Zylinder und wurde durch das Mikroskop beobachtet. Eine Bewegung nach einer

bestimmten Richtung oder Schwingungen um die Ruhelage konnten nicht festgestellt werden.

Zur Beurteilung der Genauigkeit der Messungen mögen folgende Angaben dienen:

Die Ablesungen am Teilkreis geschahen bis auf 1' genau. Die Ruhelage des Drahtes nach der Messung der Kraft war von derjenigen vor der Messung um 1' bis 2' verschieden, so daß der Fehler der Ablesung etwa 2' beträgt. Die Ablesung der Amplitude des schwingenden Zylinders im Mikroskop geschah bis etwa $\frac{1}{40}$ mm genau; die des Oberflächenabstandes bis $\frac{1}{10}$ mm. Dies entspricht einer Genauigkeit der Absolutwerte der Kräfte bis zur 4. Dezimale.

Die Versuchsergebnisse.

Die Beobachtungen haben dargetan, daß die Kräfte stets die Richtung hatten, die sich aus der Theorie für reibungslose Flüssigkeiten ergab. *Eine Abstoßung bei äquatorialer Lage der Kugeln und Anziehung bei axialer Anordnung, wie sie Cook für Abstände kleiner als der Kugelradius findet, hat sich niemals ergeben, auch dann nicht, wenn die Kugeln sich fast berührten.*

Im folgenden sind die Drehwinkel bei den drei Amplituden und den verschiedenen Oberflächenabständen angegeben. Bei den mittelgroßen und kleinen Kugeln mußte ein Teil der Beobachtung ausfallen wegen der allzu kleinen Kräfte für die kleinen Amplituden.

Die Ablesungen am Teilkreis des Torsionskopfes.

I. Teil. Kugelzentrale senkrecht zur Achse.

a) Große Kugeln ($R = 0,78$ cm).

Oberflächen- abstand	Länge der Zentralen	Amplitude			Temp. u. Luft- druck
		0,5 mm	0,75 mm	1 mm	
0,05 cm	1,81 cm	30° 05'	64° 45'	110° 45'	20° C; 748 mm
0,1	1,66	20° 30'	43° 0'	78° 30'	20° ; 747
0,2	1,76	18° 0'	38° 20'	69° 0'	21° ; 750
0,5	2,06	9° 26'	21° 18'	34° 48'	20° ; 752
1,0	2,56	4° 52'	10° 55'	18° 20'	19° ; 752
1,5	3,06	3° 30'	8° 20'	14° 10'	20° ; 749
2,0	3,56	2° 05'	4° 50'	8° 45'	20° ; 748

b) Mittlere Kugeln ($R = 0,52$ cm).

Oberflächen- abstand	Länge der Zentralen	Amplitude			Temp. u. Luft- druck
		0,5 mm	0,75 mm	1 mm	
0,05 cm	1,09 cm	10° 54'	23° 35'	39° 05'	21° C; 750 mm
0,1	1,14	6° 40'	14° 50'	26° 05'	20° ; 751
0,2	1,24	4° 15'	9° 40'	16° 30'	21° ; 748
0,5	1,54	1° 55'	4° 32'	8° 10'	21° ; 748
1,0	2,04	—	—	2° 23'	20° ; 740
1,5	2,54	—	—	1° 06'	20° ; 748
2,0	3,04	—	—	0° 36'	20° ; 748

c) Kleine Kugeln ($R = 0,28$ cm).

Oberflächen- abstand	Länge der Zentralen	Amplitude			Temp. u. Luft- druck
		0,5 mm	0,75 mm	1 mm	
0,05 cm	0,61 cm	2° 38'	5° 55'	10° 30'	20° C; 746 mm
0,1	0,66	2° 04'	4° 34'	8° 02'	20° ; 746
0,2	0,76	—	2° 28'	4° 20'	18° ; 747
0,5	1,06	—	—	1° 18'	19° ; 748
1,0	1,56	—	—	0° 22'	20° ; 748

II. Teil. Kugelzentrale parallel zur Achse.

a) Große Kugeln ($R = 0,78$ cm).

Oberflächen- abstand	Länge der Zentralen	Amplitude			Temp. u. Luft- druck
		0,5 mm	0,75 mm	1 mm	
0,05 cm	1,61 cm	19° 24'	40° 37'	74° 11'	18° C; 750 mm
0,1	1,66	16° 50'	37° 18'	67° 42'	18° ; 751
0,2	1,76	15° 04'	33° 58'	60° 19'	17° ; 751
0,5	2,06	11° 0'	25° 46'	48° 15'	18° ; 760
0,7	2,26	8° 30'	19° 12'	34° 22'	17° ; 760
1,0	2,56	5° 56'	13° 04'	24° 10'	17° ; 760

b) Mittlere Kugeln ($R = 0,52$ cm).

Oberflächen- abstand	Länge der Zentralen	Amplitude			Temp. u. Luft- druck
		0,5 mm	0,75 mm	1 mm	
0,05 cm	1,09 cm	9° 56'	22° 30'	39° 18'	15° C; 760 mm
0,1	1,14	8° 33'	19° 29'	33° 33'	15° ; 760
0,2	1,24	4° 52'	11° 04'	19° 50'	15° ; 750
0,5	1,54	3° 30'	7° 48'	14° 08'	15° ; 750
0,7	1,74	2° 14'	5° 08'	9° 02'	16° ; 747
1,0	2,04	1° 12'	2° 45'	5° 06'	16° ; 746

c) Kleine Kugeln ($R = 0,28$ cm).

Oberflächen- abstand	Längeder Zentralen	Amplitude			Temp. u. Luft- druck
		0,5 mm	0,75 mm	1 mm	
0,05 cm	0,61 cm	2° 47'	5° 56'	9° 41'	14° C; 748 mm
0,1	0,66	2° 20'	5° 08'	8° 49'	14° ; 748
0,2	0,76	1° 47'	3° 55'	7° 05'	15° ; 750
0,5	1,06	0° 36'	1° 20'	2° 13'	15° ; 746
0,7	1,26	—	0° 52'	1° 32'	15° ; 745
1,—	1,56	—	—	0° 34'	16° ; 748

Diese Werte können zunächst daraufhin geprüft werden, ob die Kräfte wirklich vom Quadrate der Stromgeschwindigkeit (der Amplitude) abhängen. In Tafel I ist diese Prüfung durch graphische Darstellung vorgenommen worden für die Anziehungskräfte bei den großen Kugeln. Als Abszissen sind die Quadrate der Amplituden, als Ordinaten die bei jeder Amplitude ($\frac{1}{2}$ mm, $\frac{3}{4}$ mm, 1 mm) gemessenen Drehwinkel für die einzelnen Oberflächenabstände abgetragen worden. Aus den zu ein und demselben Oberflächenabstand gehörigen drei Drehwinkeln wurde dann das Mittel genommen. Die allen solchen Mittelwerten zugehörige gemeinsame Abszisse ist das Quadrat der mittleren Amplitude.

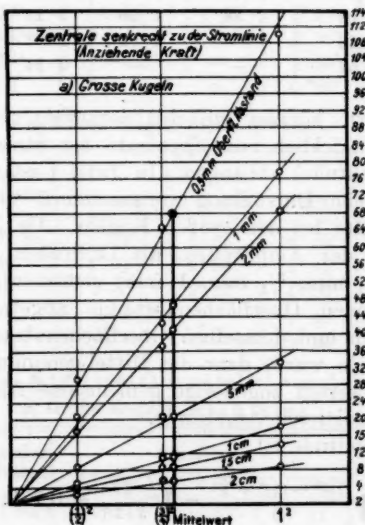
Diese Amplitude ist

$$\sqrt{\frac{(\frac{1}{2})^2 + (\frac{3}{4})^2 + 1^2}{3}} = \sqrt{\frac{29}{3 \cdot 16}} = 0,777.$$

Durch jeden Punkt für den mittleren Drehwinkel und den Koordinatenanfang ist dann eine Gerade gezogen. An diese Geraden müssen sich die drei Punkte für die gemessenen Drehwinkel dicht anschmiegen, wenn die Kräfte proportional dem Quadrat der Amplitude sind. Die Tafel I zeigt, daß dies hinreichend bestätigt wird. Auch bei den Anziehungskräften für die mittleren und kleinen Kugeln und den Abstoßungskräften, für die die graphische Darstellung nicht mehr gegeben ist, tritt die Gesetzmäßigkeit genügend hervor. Eine genauere Prüfung zeigt, daß die Übereinstimmung um so besser ist, je größer der Oberflächenabstand der Kugeln wird. Aber die Formel gilt auch nur streng unter der Voraussetzung eines sehr großen Zentralabstandes der Kugeln. Jedenfalls wird durch diese Versuche im wesentlichen bestätigt, daß die hydro-

dynamischen Kräfte vom Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit abhängen.

Um die weiteren durch die Formeln auf p. 1079 gegebenen Beziehungen, die Abhängigkeit vom Abstand der Kugelmittelpunkte und von den Kugelradien, zu prüfen, ist es am einfachsten, aus den Drehwinkeln die absoluten Beträge der



Tafel I.

hydrodynamischen Kräfte zu berechnen und mit den aus den theoretischen Formeln sich ergebenden zu vergleichen. Die folgenden Tafeln enthalten diese absoluten Beträge in Dynen. Dabei sind als beobachtete Werte Mittelwerte aus den für die drei verschiedenen Amplituden gefundenen Werten verzeichnet; sie sind gebildet, indem die für die Amplituden 0,5 und 0,75 gefundenen Werte nach dem quadratischen Gesetz auf die Amplitude 1 umgerechnet und aus den drei Werten für die Amplitude 1 der Mittelwert genommen wurde. Die berechneten Werte sind nach den Formeln auf p. 1079 ausgerechnet unter völliger Außerachtlassung der Einschränkungen, unter denen eigentlich die Formeln abgeleitet sind.

Die in den Tabellen zusammengestellten Werte sind in den Tafeln II bis VII graphisch dargestellt.

Die absoluten Kräfte für 1 mm Amplitude.

I. Kugelzentrale senkrecht zur Achse.

a) Große Kugeln.

Oberflächen- abstand	beob. Mittelw. in Dynen	berechnet
0,05 cm	0,7941	0,5318
0,1	0,5449	0,4705
0,2	0,4810	0,3724
0,5	0,2589	0,1984
1,0	0,1314	0,0832
1,5	0,0987	0,0407
2,0	0,0588	0,0199

b) Mittlere Kugeln.

Oberflächen- abstand	beob. Mittelw. in Dynen	berechnet
0,05 cm	0,2807	0,2223
0,1	0,1817	0,1857
0,2	0,1163	0,1327
0,5	0,0544	0,0558
1,0	0,0175	0,0181
1,5	0,0071	0,0075
2,0	0,0041	0,0037

c) Kleine Kugeln.

Oberflächen- abstand	beob. Mittelw. in Dynen	berechnet
0,05 cm	0,0723	0,0809
0,1	0,0556	0,0590
0,2	0,0301	0,0335
0,5	0,0089	0,0089
1,0	0,0025	0,0019

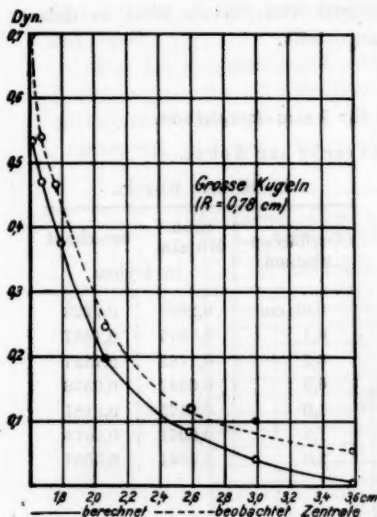
II. Kugelzentrale parallel zur Achse.

a) Große Kugeln.

Oberflächen- abstand	beob. Mittelw. in Dynen	berechnet
0,05 cm	0,5138	1,0636
0,1	0,4630	0,9410
0,2	0,4158	0,7448
0,5	0,3060	0,3968
0,7	0,2358	0,2738
1,0	0,1635	0,1664

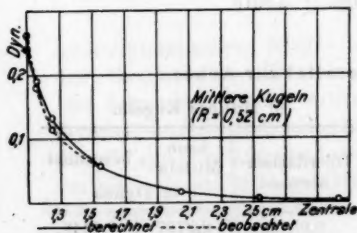
b) Mittlere Kugeln.

Oberflächen- abstand	beob. Mittelw. in Dynen	berechnet
0,05 cm	0,2737	0,4446
0,1	0,2355	0,3713
0,2	0,1357	0,2655
0,5	0,0967	0,1116
0,7	0,0619	0,0685
1,0	0,0340	0,0362

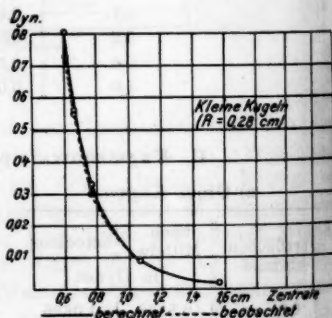


Tafel II.

Man kann also sagen, daß die Formel für die Anziehungskraft in der äquatorialen Lage das Gesetz der Abhängig-



Tafel III.



Tafel IV.

keit der Kraft von dem Abstände der Kugelmitten richtig ausdrückt, weit über die Grenzen hinaus, für die die Formel aufgestellt ist, nämlich bis zu Abständen der Mittel-

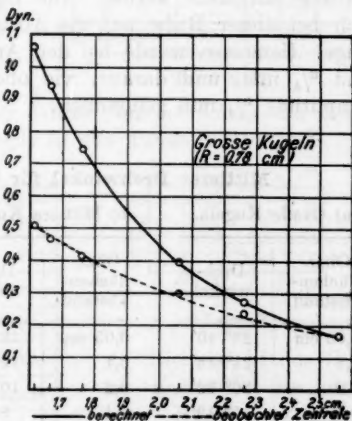
c) Kleine Kugeln.

Oberflächen- abstand	beob. Mittelw.	berechnet
	in Dynen	
0,05 cm	0,0722	0,1618
0,1	0,0627	0,1180
0,2	0,0488	0,0670
0,5	0,0157	0,0178
0,7	0,0106	0,0112
1,0	0,0039	0,0038

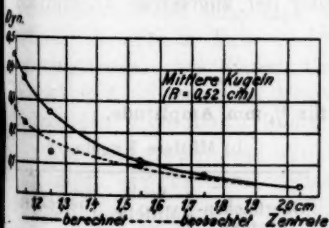
Für die äquatoriale Lage ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten bei den mittleren und kleinen Kugeln verblüffend gut. Bei den großen Kugeln liegen die beobachteten Werte etwas über den berechneten, aber der Verlauf der Kurve ist auch hier dergleichen, wie ihn die Theorie verlangt.

punkte, die keineswegs mehr groß gegen die Kugelradien sind. Aber die Formel gibt nicht bloß die funktionale Abhängigkeit, sondern auch die absoluten Werte der Kräfte, und nicht bloß der Größenordnung nach richtig, sondern — wenigstens für nicht zu große Kugeln — fast genau.

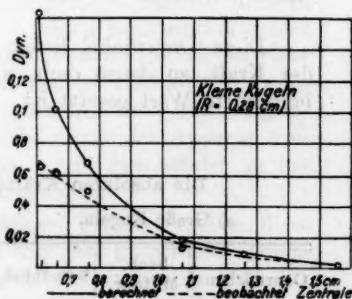
Für die axiale Lage ist die Übereinstimmung nicht so gut, insofern als für kleine Abstände die beobachteten Kräfte hinter den theoretischen Werten zurückbleiben. Im Strömungsschatten der Kugeln weichen also die Verhältnisse offenbar etwas stärker von denen eines rein hydrodynamischen Strömungsbildes ab, als in den Richtungen senkrecht zur Strömungsrichtung, und diese Abweichungen machen sich um so fühlbarer, je näher die Kugeln aneinander liegen. Je weiter sie auseinander-



Tafel V.



Tafel VI.



Tafel VII.

rücken, um so mehr nähern sich die Werte den theoretischen und erreichen sie für größere Entfernungen mit derselben Genauigkeit, wie für die äquatoriale Lage.

Den im vorstehenden behandelten Versuchen war eine andere Messungsreihe vorausgegangen, die mit dem auf p. 1082

erwähnten Pappzylinder angestellt worden war. Da in diesem Falle die Schwingungszahl der Gabel nur 61 betrug, so können die Resultate dieser Reihe dazu dienen, die Frage nach der Abhängigkeit der Kraft von der Schwingungszahl zu prüfen. Daher sollen auch diese Messungen in kurzer Zusammenfassung mitgeteilt werden. Die Beobachtungen beschränkten sich bei dieser Reihe auf die Abstoßungskräfte in der axialen Lage. Gemessen wurde bei den Amplituden $\frac{1}{4}$ mm, $\frac{1}{2}$ mm und $\frac{3}{4}$ mm, und daraus, wie oben, der Mittelwert für die Amplitude $\frac{3}{4}$ mm genommen.

Mittlerer Drehwinkel für $\frac{3}{4}$ mm Amplitude.

a) Große Kugeln.		b) Mittlere Kugeln.		c) Kleine Kugeln.	
Oberflächenabstand	Drehwinkel	Oberflächenabstand	Drehwinkel	Oberflächenabstand	Drehwinkel
0,05 cm	23° 40'	0,05 cm	13° 55'	0,05 cm	4° 39'
0,1	21° 18'	0,1	12° 58'	0,1	3° 19'
0,2	20° 02'	0,2	10° 54'	0,2	1° 53'
0,4	15° 19'	0,4	8° 20'	0,4	0° 43'
0,6	13° 40'	0,6	6° 16'		
0,8	11° 36'	0,8	5° 06'		

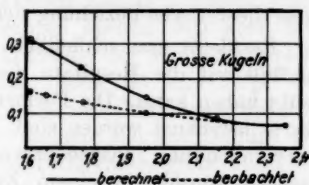
Diese Drehwinkel liefern die folgenden absoluten Werte der Kraft, zu denen dann wieder der zugehörige theoretisch berechnete Wert gesetzt ist.

Die absoluten Kräfte für $\frac{3}{4}$ mm Amplitude.

a) Große Kugeln.			b) Mittlere Kugeln.		
Oberflächenabstand	beob. Mittelw. in Dynen	berechnet	Oberflächenabstand	beob. Mittelw. in Dynen	berechnet
0,05 cm	0,1633	0,3134	0,05 cm	0,0960	0,1387
0,1	0,1470	0,2772	0,1	0,0896	0,1119
0,2	0,1384	0,2194	0,2	0,0752	0,0902
0,4	0,1057	0,1426	0,4	0,0576	0,0442
0,6	0,0942	0,0967	0,6	0,0433	0,0264
0,8	0,0801	0,0760	0,8	0,0352	0,0167

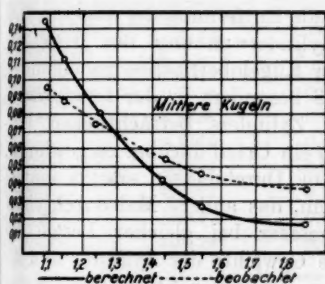
c) Kleine Kugeln.

Oberflächen- abstand	beob. Mittelw. in Dynen	berechnet
0,05 cm	0,0321	0,0410
0,1	0,0229	0,0238
0,2	0,0130	0,0135
0,4	0,0051	0,0053

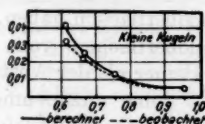


Tafel VIII.

Die Abhängigkeit dieser Werte von der Länge der Zentralen ist graphisch dargestellt in den Tafeln VIII bis X.



Tafel IX.



Tafel X.

Hier weicht das Bild der Kurve für die mittleren Kugeln erheblich von den anderen ab. Die Ursache hierfür muß in einem Konstruktionsfehler

des Apparates zu suchen sein; möglicherweise saß der bei jeder Versuchsreihe mit Siegelack von neuem aufge kittete Pappzylinder in diesem Falle nicht ganz fest und hatte Eigenschwingungen. Aus diesem Grunde wurde der Apparat umgebaut und die weiteren Messungen mit dem solider zu befestigenden Aluminiumzylinder angestellt.

Für die großen und die kleinen Kugeln ergeben diese Messungen den gleichen Verlauf und bei größeren Kugelabständen die gleiche fast völlige Übereinstimmung mit den theoretischen Werten, wie die Messungen mit der Schwingungszahl 81. Nach der Theorie müssen sich die Kräfte unter sonst gleichen Umständen verhalten wie die Quadrate der Schwingungszahlen, in unserem Falle also wie 176 : 100. Sowohl ein Vergleich der einzelnen Beobachtungen der beiden Reihen für $n = 81$ und $n = 61$, wie die Tatsache der Übereinstimmung beider Reihen mit den nach der Theorie be-

rechneten absoluten Beträgen der Kräfte lehren, daß auch diese theoretische Beziehung sich an den Tatsachen bewahrheitet.

Es bleibt nun schließlich die Frage zu erörtern, welchen Einfluß auf die Resultate die Nähe der Zylinderwand ausgeübt haben kann. Die Formeln, nach denen die theoretischen Werte berechnet worden sind, beruhen auf der Voraussetzung einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit. Die Messungen dagegen wurden in einem Zylinder angestellt, in dem die Kugeln, besonders in der äquatorialen Lage, den Wänden ziemlich nahe kommen. Wenn die großen Kugeln in dem Zylinder von 8 cm Durchmesser ihren weitesten Abstand von 2 cm zwischen den einander zugewandten Seiten der Kugeloberflächen haben, so ist die Entfernung der abgewandten Kugeloberflächen von der Zylinderwandung nur 1,44 cm, also kleiner als der Abstand der Kugeloberflächen voneinander. Es ist daher anzunehmen, daß besonders in der äquatorialen Lage die Querdimension des Zylinders beträchtlichen Einfluß auf die Resultate hat. Um ein Urteil darüber zu gewinnen, wurde der Zylinder von 8 cm Durchmesser ersetzt einmal durch einen kleineren von 6 cm, das andere Mal durch einen größeren von 10 cm Durchmesser bei gleicher Länge der Zylinderachse von 10 cm. Die Gewichte der Zylinder und die Ballastgewichte an der anderen Zinke der Stimmgabel waren so gewählt, daß sich in allen Fällen nahezu die alte Schwingungszahl von 81 ergab; sie betrug für den kleinen Zylinder 80,5, für den großen 79. Alle Messungen wurden dann auf die Zahl 81 reduziert. Aus den Beobachtungen wurden die Absolutwerte der Anziehungskräfte berechnet, wie oben, und in den folgenden Tabellen mit den Beobachtungen an dem 8 cm-Zylinder zusammengestellt.

Zernov hat bei seiner Untersuchung der Drehungsmomente eines Rayleighschen Scheibchens festgestellt, daß in den Zylindern die Drehungsmomente um mehrere Prozente größer waren als für eine unendlich ausgedehnte Flüssigkeit. Ein Vergleich der vorstehenden drei Messungsreihen für die verschiedenen Zylinder läßt die gleiche Tendenz einer Abnahme der Kräfte mit wachsendem Zylinderdurchmesser auch für die Kräfte zwischen zwei Kugeln erkennen. Besonders deutlich ist sie bei kleinem Abstand der Kugelzentren. Bei größeren Abständen sind die Werte für die verschiedenen

Hydro

Zylin
vonei
noch
sende
Werte
genau
Bei d
Zahle

Die s

Läng
Zen

1,8
1,6
1,6
1,7
2,0
2,5
3,0
3,5

Läng
Zen

1,0
1,1
1,2
1,3
2,0
2,2
3,0

Läng
Zen

0,0
0,0
0,0
1,0
1,0
An

Zylinder bei den mittleren und kleinen Kugeln nur noch wenig voneinander verschieden. Im ganzen spricht sich auch hier noch eine kleine Tendenz zur Abnahme der Kraft mit wachsendem Zylinderdurchmesser aus; doch ist die Folge der Werte nicht immer regelmäßig, was offenbar durch die Ungenauigkeit der Messung dieser kleinen Beträge bedingt ist. Bei den großen Kugeln sind die Differenzen größer und die Zahlen zeigen für den engsten Zylinder bei großen Abständen

Die auf die Schwingungszahl 81 reduzierten Absolutwerte der Anziehungskräfte bei 1 mm Amplitude der Zylinder.

1. Große Kugeln.

Länge der Zentralen	berechnet für Zylinder von $d = \infty$	beobachtet für den Zylinder von		
		$d = 6 \text{ cm}$	$d = 8 \text{ cm}$	$d = 10 \text{ cm}$
1,61 cm	0,5318	0,7935	0,7941	0,7083 D.
1,66	0,4705	0,5501	0,5449	0,5302 „
1,76	0,3724	0,4803	0,4810	0,4511 „
2,06	0,1984	0,2528	0,2589	0,2425 „
2,56	0,0832	0,1200	0,1314	0,1170 „
3,06	0,0407	0,0722	0,0987	0,0762 „
3,56	0,0199	0,0502	0,0588	0,0516 „

2. Mittlere Kugeln.

Länge der Zentralen	berechnet für Zylinder von $d = \infty$	beobachtet im Zylinder von		
		$d = 6 \text{ cm}$	$d = 8 \text{ cm}$	$d = 10 \text{ cm}$
1,09 cm	0,2223	0,2846	0,2807	0,2613 D.
1,14	0,1857	0,1825	0,1817	0,1801 „
1,24	0,1327	0,1217	0,1163	0,1104 „
1,54	0,0558	0,0561	0,0544	0,0550 „
2,04	0,0181	0,0179	0,0175	0,0170 „
2,54	0,0075	0,0078	0,0071	0,0072 „
3,04	0,0037	0,0043	0,0041	0,0039 „

3. Kleine Kugeln.

Länge der Zentralen	berechnet für Zylinder von $d = \infty$	beobachtet im Zylinder von		
		$d = 6 \text{ cm}$	$d = 8 \text{ cm}$	$d = 10 \text{ cm}$
0,61 cm	0,0809	0,0738	0,0723	0,0714 D.
0,66	0,0590	0,0561	0,0556	0,0551 „
0,76	0,0335	0,0320	0,0301	0,0312 „
1,06	0,0089	0,0092	0,0089	0,0090 „
1,56	0,0019	0,0027	0,0025	0,0021 „

der Kugeln sogar wieder eine beträchtliche Abnahme. Man geht vielleicht nicht fehl, wenn man in diesem Umstande den Ausdruck für die anziehende Wirkung erblickt, die man nach der hydrodynamischen Theorie von seiten der Wand auf die Kugeln erwarten sollte. Wenn man allerdings bedenkt, daß die Kugelmittelpunkte, wenn sie sich in einem Abstände von 3,56 cm voneinander befinden, nur noch 1,22 cm, die Kugeloberflächen nur noch 0,44 cm von der Wand entfernt sind, so sollte man eigentlich vermuten, daß der Einfluß der Wand wesentlich stärker sein müßte. Warum diese Überlegung nicht zutrifft, ob die Krümmung der Wand die für eine ebene Wand geltenden Resultate der Theorie wesentlich abändert, ob eine mitschwingende Wand anders wirkt wie eine ruhende, diese Fragen ließen sich direkt experimentell entscheiden, indem man die Standkugel bei den vorliegenden Versuchen durch eine Wand ersetzte und die Kräfte zwischen ihr und der beweglichen Kugel mæße. Es ist mir leider aus äußeren Gründen nicht mehr möglich gewesen, die Untersuchung nach dieser Richtung weiterzuführen, ebenso wie es mir nicht möglich war, auch noch den Fall der Abstoßungskräfte in axialer Lage der beiden Kugeln für die verschiedenen Zylinder zu untersuchen. Ich muß mich mit der Feststellung begnügen, daß der Einfluß der Zylinderdimensionen jedenfalls nicht sehr erheblich ist. Daher kann das Ergebnis dieser Untersuchung ohne Bedenken dahin zusammengefaßt werden, daß die bewegenden Kräfte, die nach der hydrodynamischen Theorie zwischen zwei Kugeln in einer schwingenden Luftmasse bestehen sollen, als tatsächlich vorhanden und mit den Forderungen der Theorie sowohl in Richtung wie in Größenordnung völlig übereinstimmend nachgewiesen worden sind, sogar über die Voraussetzungen der Theorie hinaus auch für Kugeln, die nicht als unendlich klein gegen ihre Abstände gelten können.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Gießen angefertigt auf Anregung von Hrn. Prof. König. Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. König für die wertvollen Ratschläge und die Überlassung der Apparate meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Braunschweig, August 1913.

(Eingegangen 16. August 1913.)

**3. Die Wheatstonesche Brücke
bei Anwendung hoher Frequenzen;¹⁾
von W. Hertwig †.**

[Mitgeteilt von H. Joachim.]

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

Um hohe Frequenzen in der Wheatstoneschen Brücke verwenden zu können, ist diese zweckmäßig als Schwingungskreis auszubauen, der keine Funkenstrecke enthält, sondern seine Energie von einem Primärkreis bezieht.

Der Primärkreis.

Als Primärkreis wurden verschiedene Anordnungen benutzt. Besonders die Poulsenlampen und eine Löschfunkenstrecke der Firma Erich F. Huth. Doch erwies sich bei der Poulsenlampe die Energie nicht als konstant und eine größere Löschfunkenstrecke zeigte sich auch als unzweckmäßig. Es erwies sich als die beste Anordnung eine kleine Löschfunkenstrecke aus zwei ca. 1,5 cm dicken Kupferblöcken, von denen einer zu verschrauben ist. Die Länge der Funken betrug 0,1 bis 0,05 mm. Es ist auf ein völlig gleichmäßiges Überspringen der Funken an allen Stellen besonders zu achten, da sonst die Messungen unmöglich sind; es müssen sich des-

1) Hr. stud. W. Hertwig hatte es übernommen, meine früheren Arbeiten (Diese Ann. [3] 60. p. 600. 1897; [4] 15. p. 836. 1904) über die Verwendung schneller elektrischer Schwingungen in der Brückenkombination fortzusetzen und besonders unter Benutzung der neueren funkentelegraphischen Methoden die Genauigkeit dieser Messungen zu steigern. Leider fiel dieser hoffnungsvolle Schüler und liebe Mitarbeiter im März 1912 einem Bootsunglück zum Opfer, als er nahe vor Beendigung seiner Dissertation stand. Hr. H. Joachim setzte die Arbeit fort und unternahm es insbesondere, pietätvoll die noch unvollkommen redigierten Aufzeichnungen Hertwigs zu sichten; nachdem jetzt die Versuche Hertwigs sämtlich reproduziert worden sind, erscheint ihre Veröffentlichung geboten. Hr. Joachim wird in einiger Zeit über weitere Messungen berichten.

W. Nernst.

halb die Endflächen der Kupferblöcke genau parallel gegenüberstehen, auch darf sich die Stellung der Flächen zueinander bei Veränderung der Funkenlänge nicht verschieben. Die Funkenstrecke wird durch einen Induktor mit Deprezunterbrecher, der nur 2 mm Funkenlänge zu besitzen braucht, gespeist. Der Primärkreis enthält außerdem eine Kapazität in Gestalt eines Drehplattenkondensators, der auch von der Firma Erich F. Huth freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, an welchem die Änderung der Wellenlänge durch Änderung der Kapazität erfolgte. Für große Wellenlängen müssen dem Drehkondensator noch konstante Kapazitäten parallel geschaltet werden. Der Sekundärkreis, in dem sich die Brücke befindet, muß auf den Primärkreis auf mindestens 5% abgestimmt sein, da sonst das Minimum unbrauchbar wird.

Der Sekundärkreis.

Die Brückenkondensatoren.

Am zweckmäßigsten wird die Brücke aus vier gleichen Kondensatoren hergestellt. Es hat sich nun herausgestellt, daß für die Verwendung von größeren Frequenzen als $n = 10^6$ (λ , die Wellenlänge gleich 300 m) die Selbstinduktion der Verbindungsdrähte in der Brücke eine für die unten zu besprechenden Messungen wesentliche Fehlerquelle bildet. Es kam also darauf an, Drahtverbindungen in der Brücke möglichst zu vermeiden. Dies wurde erreicht durch Vereinigung je einer Platte der Kondensatorpaare C_1, C_2 und C_3, C_4 , wodurch folgendes Brückenschema entstand. (Vgl. Fig. 1.)

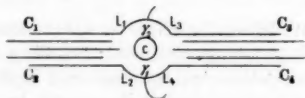


Fig. 1.

So fielen zwei Drahtverbindungen vollkommen fort und es war möglich, die Stücke L_1, L_2, L_3, L_4 ca. 3—5 cm lang zu wählen. Selbst diese Verminderung der Selbstinduktion genügt im allgemeinen nicht für Frequenzen $n > 3 \cdot 10^6$, $\lambda < 100$ m, weshalb für gewöhnliche Anwendungen nicht über den angegebenen Wert hinausgegangen werden sollte. Als die beiden

Kondensatorpaare wurden die von Turner¹⁾ beschriebenen Doppelkondensatoren verwendet. Diese bestehen aus drei Messingplatten, die 20 cm lang sind und einander im Abstand von 3 mm gegenüberstehen. Die Höhe der beiden äußeren Platten ist 72 mm, die der inneren 60 mm. Früher waren die beiden äußeren Platten miteinander verbunden, wodurch ein einziger Kondensator entstand, jetzt wurde die Verbindung gelöst und die beiden Paare in der beschriebenen Weise verwendet. Die Änderung der Kapazität geschieht durch zwei 3 mm dicke Glasplatten von 6 cm Höhe, die in die Zwischenräume zwischen die Platten eingeschoben werden. Die Ablesung der Stellung der Glasplatten geschieht wie bei den sonstigen Nernstschen Kondensatoren²⁾ mit einem Nonius an einer Skala vor den Platten. Die Genauigkeit der Einstellung ist sehr befriedigend; sie läßt sich bei gutem Minimum leicht auf $\frac{1}{10}$ mm treiben. Durch dielektrische Hysteresis der Glasplatten, die bei den verwendeten Frequenzen sicher vorhanden war, entstanden keine Störungen. Eine Verwendung von Drehkondensatoren zur Messung verbot sich schon durch die Forderung, unnötige Drahtlängen zu vermeiden; für die vorkommenden Fälle ist auch die Kapazitätsänderung der Glasplattenkondensatoren ausreichend. Die beiden Doppelkondensatoren wurden nun mit den Stirnseiten einander auf 5 cm genähert, und zwar so, daß sie in derselben Linie standen und die Glasplattenauszüge links und rechts nach außen gingen. So war es auch möglich, die Zuleitungsdrähte sehr klein zu machen. Diese waren außerdem wegen der geringeren Selbstinduktion aus dünnen Kupferbändern (3 mm breit) hergestellt. In der Mitte der Verbindungsdrähte L_1 , L_3 und L_2 , L_4 werden die Zuleitungen der Hochfrequenz an den Punkten γ_1 und γ_2 angelötet. Findet die Verbindung nicht genau in der Mitte statt, so ist die Nullstellung der Brücke bei verschiedenen Frequenzen verschieden, was für die Messungen untunlich ist.

Der Meßkondensator.

Die mit der beschriebenen Kondensatorbrücke auszuführenden Messungen sind Bestimmungen von Dielektrizitäts-

1) B. Turner, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**. p. 385. 1900.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**. p. 622. 1894.

konstanten (D.K.). Die D.K. wird nach Nernst¹⁾ in einem besonderen Versuchstrog bestimmt, dessen Boden eine Platte gegenübersteht, wodurch man einen kleinen Kondensator erhält, der mit der zu untersuchenden Flüssigkeit angefüllt werden kann. Dieser Trog wird einem Brückenkondensator parallel geschaltet, was dadurch leicht zu erreichen ist, daß der Trog zwischen die Kondensatoren gestellt wird. War die Brücke vorher mit Hilfe eines Detektors und Telephon als Nullinstrument in das Gleichgewicht gebracht worden, so muß nach Anschalten des Troges die Kapazität des Kondensators verkleinert werden, was durch Ausziehen der Glasplatten zwischen den Kondensatorplatten geschieht. Die Größe der Verschiebung der Glasplatten wird bei Erhöhung der Frequenz geringer, und das ist die Fehlerquelle, die sich leicht vermeiden lassen müßte, wenn die Brücke vollkommen symmetrisch wäre. Wie schon erwähnt, steht der Versuchstrog in dem Zwischenraum zwischen den Brückenkondensatoren. Für die Messung der Kapazität erwies sich folgende Art der Anschaltung als praktisch: Die Außenseite des Tiegels stand in dauerndem Kontakt mit dem vorderen Verzweigungspunkt der Zuleitungsbänder; der aus dem isolierenden Deckel

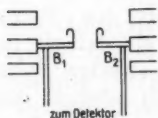


Fig. 2.

herausragende Stift wird bald mit der linken, bald mit der rechten Kondensatorplatte verbunden. An diese ist nämlich (vgl. Fig. 2) je ein Kupferband B_1 und B_2 wagerecht angelötet, die in zwei Drahtösen enden und in diese Ösen werden abwechselnd die an dem Stift angelöteten Federn gebracht. Am Ende ist B_1 und B_2 aufgebogen und von hier führen zwei isoliert aufeinandergelegte Kupferbänder zum Detektor, dem ein Telephon parallel liegt. Wesentliche Abänderungen in der Gestalt der von Nernst angegebenen Tiegel erwiesen sich als untunlich, und so wurden für Messungen von kleineren D.K. der Nickeltiegel, für Messungen von größeren der Platintiegel benutzt.

Der Detektor.

Der Detektor enthält einen Bleiglanz-Graphitkontakt; bei Wellen über 100 m war an seiner Wirkungsweise nie etwas

1) W. Nernst, l. c.

auszusetzen; es rührt das daher, daß man bei diesen großen Wellen genügend Schwingungsenergie im Sekundärkreis erzeugen kann. Bei Wellen kleiner als 100 m, z. B. bei den viel benutzten 12 m-Wellen, ließ dagegen seine Empfindlichkeit manchmal zu wünschen übrig.

Schaltung und Meßmethode.

Die Zuleitung zu den vorderen Platten war ebenso wie die zu den hinteren in mittlerer Höhe festgelötet. Durch diese beiden Drähte wurden die Hochfrequenzströme den Kondensatoren zugeführt. Da eine allzu große Nähe des Primärkreises fehlerhafte Einstellungen mit sich brachte, wurde diese mit den Koppelungsspulen in etwa 30 cm Entfernung von der Brücke weggerückt. Durch die Koppelungsspule wurde der Sekundärkreis der Brücke zu Schwingungen angeregt; die 30 cm lange Verbindung von der Spule mit den Kondensatoren bestand aus einer Doppelleitung, die sehr kleine Selbstinduktion besaß, was dadurch erreicht wurde, daß zwei Kupferblechstreifen isoliert aufeinander gelegt wurden. Eine solche Anordnung ist ziemlich selbstinduktionsfrei, so daß die Größe der Selbstinduktion des Brückenkreises auch bei kleinen Spulen hauptsächlich durch diese bestimmt wird. Während der ganzen Messung bleiben die Kondensatoren C_1 und C_3 (vgl. Fig. 1) unverändert einander gleich; der Versuchstrog wird einmal zu C_2 und dann zu C_4 parallel gelegt. Der Bequemlichkeit halber könnte man die durch das Anschalten bedingte Verstellung der Kondensatoren nur an der Glasplatte von C_4 machen, d. h., liegt der Trog parallel zu C_4 , so müßte C_4 verkleinert werden, liegt er parallel zu C_2 , so müßte C_4 vergrößert werden, um die Brücke in die Nullstellung zu bringen. Dann ist aber in den beiden Fällen die Kapazität des Brückensystems nicht mehr gleich. Wenn der Trog eine verhältnismäßig große Kapazität besitzt, ergibt das eine in manchen Fällen unzulässige Änderung der Frequenz des Brückenkreises, wie man durch die nötige Veränderung der Kapazität des Drehkondensators im Primärkreis erkennen kann. Aus diesen Gründen ist es nötig, das Gleichgewicht nach Anschalten des Troges dadurch herzustellen, daß C_2 verkleinert bzw. vergrößert wird und C_4 in gleichem Maße vergrößert bzw. verkleinert wird. Die Kapazität des Troges wird leer, mit einer Eichflüssigkeit und mit der zu

untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, gemessen, woraus man die fragliche D.K. berechnen kann. Bei der Berechnung geht nur das Verhältnis der betreffenden Kapazitäten ein; daher brauchen die Kapazitäten nur in Skalenteilen ausgedrückt zu werden.

Die Verwendung von Hochfrequenzströmen hat bei den beschriebenen Messungen ihren Grund darin, daß noch die D.K. von besser leitenden Flüssigkeiten bestimmt werden kann. Den mit einer solchen Flüssigkeit gefüllten Trog kann man als Kondensator mit parallelem Widerstand auffassen. Der Wechselwiderstand der Kapazität sinkt mit steigender Frequenz, daher geht dann immer mehr Stromenergie durch den Kondensator, was eine entsprechende Vergrößerung der Einstellungsempfindlichkeit auf die Kapazitäten ergibt. Eine solche Einstellung ist aber nur dann möglich, wenn im korrespondierenden Brückenweig derselbe Widerstand dem Kondensator parallel liegt. Zeigt also die zu untersuchende dielektrische Flüssigkeit auch elektrisches Leitvermögen, so wird das Minimum der Kapazitäten unscharf oder verschwindet überhaupt. Um wieder das Minimum hörbar zu machen, muß man nach Nernst¹⁾ auf dem gegenüberliegenden Brückenast auch einen Widerstand parallel schalten, und zwar von gleichem Betrag, wenn wie hier die beiden anderen Kondensatoren einander gleich sind.

Die Widerstände.

Diese Widerstandskompensation geschieht nach Nernst durch zwei Flüssigkeitswiderstände, von denen je einer einem der beiden Kondensatoren C_2 und C_4 parallel liegt. Diese Widerstände müssen bei eingeschaltetem Strom so verändert werden, daß auf beiden Seiten der Brücke der nämliche Widerstand dem Kondensator parallel liegt, und es müssen daher diese Widerstände leicht zu verändern sein. Nun ist aber weiter noch die Forderung zu stellen, daß diese Widerstandsänderungen ohne merkliche Änderung der Kapazität vor sich geht und daß diese Widerstände eine möglichst geringe Selbstinduktion besitzen. Diese Bedingung wurde erfüllt durch die beigezeichnete Form des Widerstandsgefäßes. Der Widerstand wird verändert durch die Veränderung der Länge der Säule eines Elektrolyten, die sich in dem Lumen eines Kapillar-

1) W. Nernst, l. c.

rohres befindet. Die Längenänderung wird erreicht durch Einpressen von Quecksilber in das Kapillarrohr, was mit Hilfe der Schraube *a* geschieht (vgl. Fig. 3). In die kelchförmige Erweiterung taucht eine Elektrode *b* aus Platindraht, während die andere Zuführung an dem Schraubengewinde befestigt ist. Die Kapillare hat einen Durchmesser von einem Millimeter. Wählt man über dem Quecksilber eine 20 prozentige Kochsalzlösung als Elektrolyten, so kann man den Widerstand im Gefäß von 0 bis einige tausend Ohm stetig ändern, und zwar wird dabei die Leiteroberfläche, also die Kapazität des Systems, nur ganz unwesentlich verändert. Das bei Kompensationen mit diesem Widerstande erhaltene Kapazitätsminimum ist vollkommen ebenso scharf wie ohne diese Widerstände.

Von einer störenden Wirkung der Polarisation ist daher bei diesen Wechselzahlen nichts zu verspüren. Versucht man allerdings diese Widerstände nach der gewöhnlichen Methode von Kohlrausch zu eichen, so ist das besonders bei den kleineren Werten der Widerstände nur mit sehr beschränkter Genauigkeit möglich, denn dann tritt die Polarisation an der kleinen Quecksilberkuppe *c* derartig störend hervor, daß das Minimum ganz verwaschen wird. Die Kapillare wurde so dünn gewählt, daß die Kochsalzlösung in ihr pro Zentimeter ungefähr 600 Ω Widerstand besaß. Die Kapillaren waren 12 cm lang, so daß man den Widerstand bis auf 7200 Ω vergrößern konnte. Die beiden oberen Elektroden wurden mit je einem 15 cm langen Kupferband mit den mittleren Kondensatorplatten verbunden; die beiden Schraubengewinde standen mit den äußeren Platten in Verbindung. Neben den Widerstandskapillaren war eine Zentimeterteilung angebracht, welche die Länge der Säule der Kochsalzlösung zu messen erlaubte. Wie schon erwähnt, müssen für die Messung die beiden nicht zu verändernden Kondensatoren der Brücke einander gleich sein. Die Gleichheit dieser Kondensatoren kann mit Hilfe der Widerstände festgestellt werden, die man in der Brücke kommutieren kann. Mit den vorderen Kondensatoren kann man diese Gleichheit nicht prüfen, denn dazu müßten sie vertauscht werden, wobei

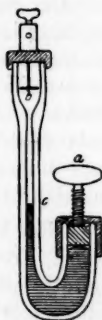


Fig. 3.

ihre Einstellung gleich bleiben müßte. Da aber zwei Brücken-kondensatoren eine Platte gemeinsam haben, ist eine solche Vertauschung nicht möglich, während sie sich sicher und bequem mit Hilfe dieser Widerstände ausführen läßt. Diese Prüfung ist ferner nur genau ausführbar, wenn in der Brücke Wellen von über 100 m Länge verwendet werden. Werden höhere Frequenzen verwendet, so ist die Einstellung der Widerstände zu ungenau, d. h. das Widerstandsminimum tritt hinter das Kapazitätsminimum erheblich zurück. Bei sehr hohen Frequenzen kann man die Widerstände nur auf ungefähr 15 Proz. genau einstellen.

Man könnte nun denken, daß bei Verwendung von sehr hohen Frequenzen eine Widerstandskompensation überhaupt unnötig wäre; dem ist aber nicht so, denn die Widerstände haben hier noch einen anderen Zweck zu erfüllen. Mißt man nämlich einen noch so guten Isolator, so muß man die Widerstände doch immer verstellen, und zwar gerade im umgekehrten Sinne, als wenn der Tiegel Leitfähigkeit besäße. Diese notwendige Verstellung rührt davon her, daß, wie wir oben gesehen haben, die Brücke nicht symmetrisch ist und sich daher in dem einen Zweig durch die Anordnung von Kapazität und Selbstinduktion eine Phasenverschiebung bemerkbar macht, die das Minimum verschlechtert und durch geeignete Verstellung des Widerstandes wieder ausgeglichen werden kann. Auch bei der Widerstandskompensation ergibt sich bei hoher Frequenz eine Fehlerquelle, die ebenfalls in der Selbstinduktion der Zuleitungsdrähte zu den Widerständen und der Widerstände selbst ihren Grund hat. Diese Fehlerquelle tritt aber erst dann in die Erscheinung, wenn sehr geringe Widerstände kompensiert werden müssen, wie dies z. B. bei $\frac{1}{10} n$ Chlorkaliumlösungen der Fall ist. Sind nämlich die Widerstände auf beiden Seiten der Brücke nur 100 Ω oder noch kleiner, so läßt sich zwar noch ein leidliches Kapazitätsminimum erhalten, aber durch den einen Kompensationswiderstand fließt dann eine solche Strommenge, daß in ihm eine bedeutende elektromotorische Gegenkraft der Selbstinduktion entsteht, die das Kapazitätsminimum so sehr verschiebt, daß man z. B. für eine $\frac{1}{10} n$ Chlorkaliumlösung eine Dielektrizitätskonstante größer als 300 erhält, was im Widerspruch mit den Messungen von Drude steht.

Für Messungen von Flüssigkeiten mit besserer Leitfähigkeit, d. h. für solche Messungen, bei denen parallel den Meßkondensatoren Widerstände zwischen 50 und 200 Ω liegen, muß man den Widerstandsgefäßen eine Form geben, die erlaubt, die Selbstinduktion der Gefäße und der Zuleitungen zu ihnen noch mehr zu verringern. Man kann das folgendermaßen erreichen: In die Kapillare werden an zwei etwa 5 cm voneinander entfernten Stellen Platindrahte eingeschmolzen; der obere Platindraht wird durch ein 4 cm langes Kupferband mit der mittleren Kondensatorplatte verbunden. Auch am unteren Platindraht ist eine Kupferfeder angelötet, die in direktem Kontakt mit der äußeren Kondensatorplatte steht. Das ganze Widerstandsgefäß war auf einem Brett montiert und an die Doppelkondensatoren festgekittet.

Es seien noch einige Messungen an Diamant und Glyzerin mitgeteilt. Die Messungen am Diamanten wurden wegen der Kleinheit der zur Verfügung stehenden Stücke in einem besonders kleinen Versuchstrog ausgeführt. Die Methode war die von Starke¹⁾ eingeführte „Schwimmethode“ für feste Körper. Sie besteht darin, daß man die Veränderung der D.K. verschiedener Flüssigkeitsmedien bei Anwesenheit oder ohne den festen Körper bestimmt. Man kann die D.K. der Flüssigkeit der des festen Körpers also, schließlich gleichmachen oder durch Annäherung von beiden Seiten her die D.K. des festen Körpers extrapolieren. Letzteres ist hier geschehen wie folgende Übersicht zeigt. Die Mischung der Flüssigkeit war Benzol und Äthylenchlorid.

Unterschied der Kapazität ohne und mit Diamant	D.K. der entsprechenden Flüssigkeitsmischung
— 2,1	5,01
— 2	5,26
— 2,45	5,07
— 0,6	5,49
— 0,15	5,49
+ 0,06	5,62
+ 1,2	5,75
+ 1,7	5,98

Hieraus nach der Methode der kleinsten Quadrate D.K. $\epsilon = 5,55$.

1) H. Starke, Wied. Ann. 60. p. 619. 1897.

Bei den Messungen am Glyzerin ergab sich eine starke Abhängigkeit der D.K. vom Wassergehalt und von der Wellenlänge. Es seien einige Messungen mitgeteilt bei Wellenlängen von 400 m und 12 m, ferner an verschiedenen Glyzerinpräparaten:

	$\lambda = 400 \text{ m}$	$\lambda = 12 \text{ m}$
Destilliertes Präparat {	44,66	43,55
	45,02	43,35
Kahlbaums Präparat {	44,92	43,22
nach $1\frac{1}{2}$ Wochen	45,21	

Die Steigerung der D.K. nach anderthalb Wochen des gleichen Präparates ist wohl auf Wasseranziehung zurückzuführen. Der Grund der Abhängigkeit der D.K. von der Wellenlänge, ob vielleicht eine Dispersion stattfindet oder nicht, kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden, doch ist es als möglich anzunehmen, da bei Anilin eine gleiche Erscheinung beobachtet wurde.

(Eingegangen 11. August 1913.)

Zweck
führen
metall
im ru
gab a
hinan
des Z
Diele
ersch
ließ
liert
verbu
zylind
so da
konnt
währe
der E
um b
seine
auf d
war.
daß d
V
so ist
und e
Beweg
Hilfsm
magn

4. *Über die Rolle des Dielektrikums bei der unipolaren Induktion; von Karl Fehrle.*

Die vorliegende Arbeit verfolgte ursprünglich nur den Zweck, zu untersuchen, ob eine um ihre Achse rotierende stromführende Spule einem in ihrem Innern befindlichen von einer metallischen Scheibe getragenen Metallzylinder durch Induktion im ruhenden Leiter selbst eine Ladung zu erteilen vermag. Sie gab auf diese Frage eine verneinende Antwort und führte darüber hinaus zu dem experimentellen Nachweis, daß die Ladung des Zylinders von dem Bewegungszustande des umgebenden Dielektrikums abhängt. Es sind in neuerer Zeit zwei Arbeiten erschienen, welche ähnliche Gegenstände behandeln. Kennard¹⁾ ließ den Eisenkern eines Elektromagnets, der von einem isolierten, mit dem einen Quadrantenpaar eines Elektrometers verbundenen Metallzylinder umgeben war, rotieren. Der Metallzylinder war elektrostatisch vor dem Elektromagnet geschützt, so daß lediglich direkte Induktionswirkung in Frage kommen konnte, hervorgerufen durch die „mitrotierenden Kraftlinien“, während für den Fall, daß die „Kraftlinien feststanden“, nur der Eisenkern eine Ladung erhalten konnte, indem er sich, um bei der Ausdrucksweise Faradays zu bleiben, „durch seine eigenen Kraftlinien drehte“. Diese Ladung konnte jedoch auf den Zylinder nicht einwirken, da er elektrostatisch geschützt war. Aus dem Ausbleiben eines Ausschlages schloß Kennard, daß die „Kraftlinien die Rotation nicht mitmachen“.

Was nun zunächst diese Art der Problemstellung betrifft, so ist häufig dagegen eingewendet worden, daß sie sinnlos sei, und es soll nicht bestritten werden, daß die Frage nach dem Bewegungszustande von Linien, die lediglich ein bequemes Hilfsmittel zur Darstellung der Gesetze des elektrischen und magnetischen Feldes sind, wörtlich genommen, gegenstandslos

1) E. H. Kennard, Unipolar Induction, Phil. Mag. 23. p. 937. 1912.

ist. In diesem Sinne ist der Ausdruck aber auch wohl von keinem Forscher jemals gebraucht worden. Es soll damit keine Aussage über den Mechanismus des magnetischen Feldes gemacht werden, sondern gemeint ist lediglich: Bringt eine um ihre Achse rotierende stromführende Spule eine solche Wirkung hervor, daß die unter der Vorstellung eines rotierenden Kraftliniendiagramms berechnete elektromotorische Kraft auftritt, oder, was dasselbe sagen will: Wirkt eine rotierende Spule induzierend? Dieser Fragestellung kann die Berechtigung nicht abgesprochen werden, und die gebräuchliche Formel ist der kürzeste und treffendste Ausdruck dafür. Sie kann gar nicht entbehrt werden, wenn die Darstellung flüssig sein soll, und ich bitte daher, so oft sie wiederkehrt, den angegebenen Gedankengang dafür einsetzen zu wollen.

Was die mitgeteilte Tatsache betrifft, so wendete Barnett¹⁾ gegen den von Kennard aus seinem Resultat gezogenen Schluß ein, daß er es versäumt habe, den Einfluß des Dielektrikums in Rechnung zu ziehen. Dieser Einwand ist berechtigt, wie die nachstehend mitgeteilten Versuche zeigen. Sie beweisen, daß eine rotierende Spule auf einem ruhenden von ruhender Luft umgebenen, nicht durch Schleiffedern mit dem beweglichen System verbundenen Leiter durch Induktion im ruhenden System keine Ladung erzeugen kann. Der Ausschlag muß also Null sein, welche Annahme man auch über den Bewegungszustand der Kraftlinien macht.

Barnett sprach nicht nur der Kennardschen Arbeit, sondern auch seiner eigenen die Kraft ab, über den „Bewegungszustand der Kraftlinien“ etwas auszusagen, glaubte jedoch aus seinen eigenen Versuchen den Schluß ziehen zu müssen, daß in dem von ihm behandelten Falle der unipolaren Induktion Relativität der Bewegungen nicht Gleichheit der Induktionswirkungen nach sich zieht. Sein Apparat bestand aus einer stromführenden Spule, welche um ihre Achse rotierte, während sich im Inneren ein feststehender kurzgeschlossener Zylinderkondensator befand. Barnett fand, daß dieser Kondensator durch die Rotation der Spule keine Ladung erhält, und schließt nun weiter: Würde der Kondensator bei feststehender Spule sich selbst drehen, so würde er geladen werden. Da nun bei

1) S. J. Barnett, Einige Versuche über elektromagnetische Induktion und Relativbewegung, Phys. Zeitschr. 23. p. 803. 1912.

der relativ gleichen Bewegung der Spule keine Ladung erfolgt, so ist das Relativitätsgesetz durchbrochen. Die Bewegungen bei dem Barnetttschen Versuch waren jedoch keine relativ gleichen, und zwar nicht nur, wenn man auch das Dielektrikum in Betracht zieht, sondern bereits dann, wenn lediglich die Leiter in Frage kommen, wie weiter unten näher ausgeführt werden soll. Vor allem hat er es versäumt, das von der Spule umschlossene innere System beweglich zu machen. Seine Drehung allein ermöglicht es, an einer Anordnung, die nach bereits bekannten Gesetzen eine Ladung des Kondensators mit Sicherheit voraussehen läßt, zu prüfen, ob die Empfindlichkeit des Elektrometers eine ausreichende ist, und wie sich die Größe des gesamten Effektes zu derjenigen der unvermeidlichen Störungen verhält. Ein Vergleich *gemessener* Effekte war also unmöglich. Auf diesen Mangel hat bereits Kennard¹⁾ in dem an die erste Veröffentlichung sich anschließenden Meinungsaustausch zwischen Kennard²⁾ und Barnett³⁾ hingewiesen.

Ein Eingehen auf die Einzelheiten des Barnetttschen Versuchs muß ich mir bis zum Schluß aufsparen, teils, um Wiederholungen zu vermeiden, teils weil ich glaube, mich wesentlich klarer ausdrücken zu können, wenn ich mich auf ein konkretes Beispiel beziehen kann.

Die Bedeutung des Relativitätsprinzips ließ eine Prüfung der Frage auf einem anderen Wege hinreichend wichtige erscheinen, um die Zeit eines mir vom Großh. Badischen Ministerium des Kultus und Unterrichts zu Studienzwecken gewährten Urlaubsjahres daran zu wenden, und so entstand die vorliegende Arbeit.

Grundgedanke.

Das den Versuchen zugrunde liegende Schema ist folgendes: Innerhalb einer um ihre Achse drehbaren stromführenden Spule (Fig. 1), die auf einem Messinggehäuse aufgewickelt ist, befindet sich ein ebenfalls um seine Achse drehbarer von einer an der Achse befestigten Messingscheibe getragener

1) E. H. Kennard, Unipolare Induktion und im Magnetfeld rotierender Kondensator, Phys. Zeitschr. 13. p. 1155. 1912.

2) E. H. Kennard, l. c. sowie Phys. Zeitschr. 14. p. 250. 1913.

3) S. J. Barnett, Phys. Zeitschr. 14. p. 251. 1913.

Messingzylinder. Sowohl das Gehäuse als auch der innere Zylinder können mit im Vergleich zu den Versuchsfehlern hinreichender Genauigkeit an der mathematischen Achse geerdet werden, so daß, soweit die Leiter in Betracht kommen, die Bewegung die relativ gleiche ist, ob sich die Spule im einen, oder der Zylinder im entgegengesetzten Sinn mit derselben Geschwindigkeit bewegt, da, wenigstens für die Induktion in Leitern, der Apparat da anfängt, wo die an die mathematische Achse angelegte feste Erdleitung aufhört.

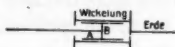
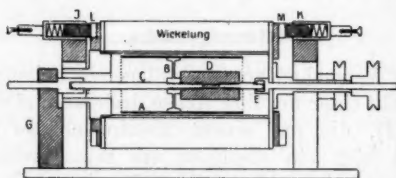


Fig. 1.

Wird nun der innere Zylinder, während seine Achse geerdet ist, gedreht, so erhält er durch die Induktion eine Ladung, welche er behält, wenn die Erdleitung in einem Zeitpunkt unterbrochen wird, während dessen Rotation und Magnetfeld noch bestehen. Wird die stromführende Spule bei feststehendem Zylinder mit derselben Geschwindigkeit in entgegengesetztem Sinne gedreht, wobei also Relativität nur zwischen den Bewegungen der Leiter besteht, so erhält der Zylinder, falls die Erdleitung wie oben unterbrochen wird, eine andere Ladung, welche mit der im ersten Fall erhaltenen zu vergleichen ist. Ich bemerke hierbei, daß unter Zylinder stets der Zylinder mit Scheibe zu verstehen ist.

Der Apparat.

Der Messingzylinder A (Fig. 2) von 36,1 mm äußerem Durchmesser wurde mit Hilfe der Messingscheibe B an der Messing-



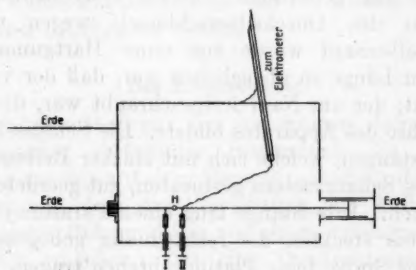
$\frac{1}{4}$ der nat. Gr.

Fig. 2.

□ Messing
▨ Isolatoren
■ Kohle

achse C befestigt. Diese konnte rechts (Fig. 2) in der hohlen Achse des Spulengehäuses rotieren, aber davon isoliert durch

den Hartgummizylinder *D*. Der letztere durfte bei der Rotation keinem Druck gegen die Messingteile ausgesetzt werden. Ich brachte daher an der Achse, da, wo sie aus der Hohlachse ins Innere tritt, nochmals ein allseitig bewegliches Gelenk *E* an. An der anderen Seite ruhte die Achse in dem Messinglager *F*, das isoliert in dem Hartgummiklotz *G* unbeweglich verankert war. *G* war an den Lagerbock geschraubt. Von *F* aus verlief ein Draht in der Richtung der Achse isoliert durch den Schutzkasten und von hier zur Wasserleitung. Innerhalb des Schutzkastens war der Draht durch den Quecksilberschlüssel *H I* (Fig. 3) unterbrochen. In denselben Napf konnte mit Hilfe



Grundriß.

Fig. 3.

des Schlüssels *H I* auch die Leitung, die zum einen Quadrantenpaar des Elektrometers führte, eingetaucht werden. Der 105 mm lange, außen 41,5 mm, innen 38,3 mm im Durchmesser messende Messingzylinder, welcher die Spule trug, war beiderseits durch Messingscheiben von 78 mm Durchmesser geschlossen, welche die hohlen Achsen trugen, mit Hilfe derer die Spule auf zwei an einer gemeinsamen Messingplatte befestigten Messingböcken gelagert war. Die Wicklung bestand aus 16 Lagen zu je 87 Windungen 0,6 mm dicken seidenumsponnenen Kupferdrahtes. Durch die rechte (Fig. 2), eine Schnurscheibe tragende, hohle Achse der Spule ragte die Achse des inneren Zylinders heraus. Auf ihrem Ende schliff eine vom übrigen Apparat isolierte Messingfeder, an welcher die Erdleitung angelegt war. Die Schnurscheibe der Spule trug einen starken Messingbügel, dessen Ende auf der inneren Achse schliff. Die Stromzuführung für die Spule erfolgte

durch die isoliert auf die Lagerböcke aufgesetzten Kohlen *J* und *K*, die auf den durch Fiberringe vom Gehäuse isolierten Messingringen *L* und *M* schliessen. Der elektrostatische Schutz wurde gebildet durch einen geerdeten Metallkasten, das an der Achse geerdete Spulengehäuse und ein das Elektrometer mit dem Kasten verbindendes 2 m langes Messingrohr. Der in den Kasten hineinragende Kohlenhalter war von einer am Lagerbock festgelöteten Messingkappe umgeben. Die Zwischenräume zwischen dem Spulengehäuse und dem Schutzkasten waren durch am Lagerbock angelötete Messingschilder verdeckt. Schutzkasten und Apparat wurden der Erschütterung wegen auf getrennten Tischen festgeschraubt. Diese Maßregel ist des Quecksilberschlüssels wegen unerlässlich. Der Quecksilbernaf wurde von einer Hartgummisäule getragen, deren Länge so abgeglichen war, daß der von *F* kommende Draht, der am Naf festgeschraubt war, die Verlängerung der Achse des Apparates bildete. Die Schlüssel bestanden aus Messingstangen, welche sich mit starker Reibung in durch die Wand des Schutzkastens gesteckten, gut geerdeten Messingröhren drehten. Jede Stange trug einen Paraffinzylinder, und erst in diesem steckten die rechtwinklig gebogenen Drähte, welche an der Spitze feine Platindrähtchen trugen. Außerhalb des Kastens trug die Stange einen rechtwinklig gebogenen Draht, der auf eine Marke an der Außenwand so eingestellt werden konnte, daß innen die Spitze des Platindrähtchens das Quecksilber gerade berührte. Vor jeder Messung überzeugte ich mich durch direktes Berühren des Elektrometerdrahtes mit einer geriebenen Siegellackstange, die jedoch vorsichtig genähert wurde, um ein Umschlagen der Nadel rechtzeitig verhindern zu können, daß die Erdung eine vollkommene war. Die Paraffinzylinder wurden von Zeit zu Zeit so lange mit der Flamme übergangen, bis die Oberfläche zu schmelzen begann. Das scharf gereinigte Quecksilber wurde durch neues ersetzt, sobald die Oberfläche trüb zu werden begann. Dann arbeiteten die Schlüssel aber auch trotz der hohen Elektrometerempfindlichkeit ohne jeden Fehler. Die einzigen Fehler rührten her von der durch die starke Erschütterung des Apparates hervorgerufenen Bewegung des die Zylinderachse unterbrechenden Hartgummizylinders gegen das Messing, die sich nicht beseitigen ließ, sowie von dem durch die

Reibung im Lager gebildeten Pulver. Es mußte deshalb nach 10 Paaren von Messungen der Apparat völlig auseinandergenommen und gereinigt werden. Eine Isolierung der Zylinderachse auf beiden Seiten, so daß auch das Lager *F* ständig hätte geerdet werden können, war unmöglich, weil dann der Elektrometerdraht direkt an die Achse hätte angelegt werden müssen. Die Anlegung eines Schlüssels aber, der isolierte Teile enthält, unter Druck, ist mit unverhältnismäßig hohen Fehlern verbunden. Eine Probe ergab etwa das 10fache des zu messenden Betrages. Es kommen daher nur ohne merklichen Druck arbeitende Schlüssel, also Quecksilberschlüssel, in Frage, und solche können nur an ein für allemal festen Teilen des Apparates angebracht werden.

Das Elektrometer.

Das Elektrometer war ein vor einigen Jahren vom Institutsmechaniker verfertigtes Instrument. Es bestand im wesentlichen aus den auf einer Bernsteinscheibe aufgeschraubten Quadranten und dem die Vorrichtung zur Aufhängung der Nadel tragenden Rohr und war von einem zusammenhängenden Metallmantel umgeben. Das eine Quadrantenpaar war geerdet, während das andere mit der Achse des inneren Zylinders verbunden werden konnte. Die Nadel schnitt ich aus Aluminiumblech aus und schliff sie, nachdem sie auf ein glattes Brett geklebt war, so weit ab, als es die Stabilität erlaubte. Sie war dann noch hinreichend steif und wog mit Stange und Spiegel zusammen ca. 60 mg. Sie wurde an einem Wollaston-draht von $4\ \mu$ aufgehängt. Das Nadelpotential betrug 50 V, der Skalenabstand 3 m. Die Empfindlichkeit wurde vor jedem Versuch bestimmt. Die Ausschläge nach beiden Seiten waren nahezu gleich. Durch Kommutieren wurde der Mittelwert bestimmt. Er ist in den betreffenden Tabellen angegeben. Ebenso wurde jede Messung mit umgekehrtem Magnetfeld wiederholt und das Mittel der absoluten Beträge gebildet (mit „absoluter Mittelwert“ bezeichnet). Unter „Ausschlag“ ist stets dieser Wert zu verstehen. Um die Ausschläge von verschiedenen Versuchen miteinander vergleichen zu können, wurden sie sämtlich auf die Bedingungen des Versuchs A II umgerechnet und in der Tabelle D in der mit „reduzierter Wert“ bezeichneten Rubrik zusammengestellt.

Die Versuche.

Zur Untersuchung des Magnetfeldes bediente ich mich eines mit der inneren Achse rotierenden Drahtes. An seinem äußeren Ende war eine Messingfeder angelötet, welche auf der Innenwand des axial geerdeten Spulenzylinders in der Mitte schliff. Nach rechts war die Achse isoliert, nach links stand sie durch das Lager *F* und den Schlüssel *II* mit dem Elektrometer in Verbindung. Schlüssel *I* war geöffnet, so daß also das Quadrantenpaar durch den Spulenzylinder geerdet war. Die Stärke des Spulenstromes betrug 6 Amp. 39 Drehungen in der Sekunde im \curvearrowright Sinne (von rechts gesehen) lieferten bei einer Elektrometerempfindlichkeit von 18,8 Skt. für 2 Millivolt einen Ausschlag von 24,5 Skt. Reduzierter Ausschlag: 26,2. (Siehe „Elektrometer“!) Dabei entsprach einem \rightarrow Felde (Fig. 2!) eine negative, einem \leftarrow gerichteten eine positive Ladung der Achse. Das Potential fällt also bei \curvearrowright Drehung und \rightarrow Feld vom Rande nach der Mitte zu.

Wurde die Feder am Zylinder *A* so angelötet, daß sie wieder an denselben Stellen des Spulenzylinders schliff, wie im vorigen Versuch, so betrug der Ausschlag bei 33 Drehungen und der gleichen Empfindlichkeit 20,7 Skt., reduziert 26,1 Skt., also, innerhalb der Fehlergrenze, derselbe Wert wie vorhin, wie zu erwarten war.

Der Draht mit Schleiffeder wurde nun an der Stelle der Achse festgelötet, welche dem linken Ende des inneren Zylinders entspricht. Der Ausschlag betrug unter den Bedingungen des ersten Versuches 15,4 Skt., reduziert 16,4. Daraus ergibt sich als Verhältnis des Kraftflusses, der durch den inneren Querschnitt in der Mitte des Spulenzylinders geht, zu dem, der durch den am linken Ende des inneren Zylinders durch den Spulenzylinder gelegten Querschnitt geht, 8:5. Unter der Annahme, daß der Kraftfluß durch den Querschnitt in der Mitte homogen ist, berechnet sich hiernach in der Mitte für den Teil des Kraftflusses, der durch den am linken Ende des inneren Zylinders durch den Spulenzylinder gelegten Querschnitt geht, ein Radius von 15,1 mm. Für den Längsschnitt (Fig. 4) sind hierdurch die Punkte gegeben, durch welche der Verlauf der beiden in den Schnitt fallenden Kraftlinien, soweit er für die Versuche in Betracht kommt, bestimmt ist. Um den zur Anbringung des Gelenkes *E* notwendigen Raum

zu gewinnen, mußte der ganze Zylinder nach vorn geschoben und um ein entsprechendes Stück verkürzt werden. Infolgedessen fiel die Scheibe *B* nicht in die Mitte der Spule. Das Kraftlinienbild zeigt jedoch, daß das Feld an jener Stelle noch nahezu homogen ist.

Es wurde nun, isoliert durch einen statt der oberen linken Lagerbockhälfte aufgeschraubten Paraffinklotz, am linken Ende des inneren Zylinders an die Innenwand desselben eine Messingfeder angelegt, die mit dem einen Quadrantenpaar des Elektrometers verbunden war. Das Spulengehäuse war axial geerdet. Die innere Achse blieb geerdet durch das Lager *F* und den Schlüssel *I*. Es ergab sich bei 39 Drehungen im \leftarrow Sinn und einer Empfindlichkeit von 19,5 Skt. für 2 Millivolt ein Ausschlag von 21,0 Skt., reduziert: 21,6 Skt., und zwar entsprach einem \rightarrow Feld eine positive Ladung, wie nach dem oben bestimmten Sinn des Potentialgefälles für \rightarrow Feld zu erwarten war.

Aus dem Verhältnis der vom inneren Radius des inneren und des äußeren Zylinders (17,3 und 19,2 mm) überstrichenen Flächen berechnet sich für die Innenwand des inneren Zylinders in der Mitte ein Ausschlag von 21,3 Skt. Da der Versuch am Rande 21,6 Skt. ergab, so geht daraus hervor, daß das Potential auf dem ganzen inneren Zylinder nahezu dasselbe, und zwar gleich demjenigen in der Mitte ist. Der Zylinder wird also gerade so geladen, als wäre der Kraftfluß durch das ganze Spulenninnere homogen.

Wurde dagegen die am Rande befindliche Schleiffeder geerdet und die isolierte Achse mit dem Elektrometer verbunden, so betrug der Ausschlag bei 38 Drehungen und 20,5 Skt. Empfindlichkeit 14,4 Skt., reduziert: 14,5 Skt. Hiernach ergibt sich für den durch den inneren linken Rand des inneren Zylinders tretenden Kraftfluß, bezogen auf den Querschnitt in der Mitte des Spulenzylinders, ein Radius von 14,8 mm. Die hierdurch bestimmten Kraftlinien sind in Fig. 4 eingezeichnet. Wenn also ein körperlicher Leiter, dessen Oberfläche zum Teil die eine „Belegung“ eines Kondensators dar-



Fig. 4.

stellt, im Magnetfeld rotiert, so ist die Potentialdifferenz zwischen denselben Punkten und unter denselben Bedingungen eine verschiedene, je nachdem der eine Punkt oder der andere, geerdet ist. Ist im vorliegenden Fall der Rand geerdet, so steigt bei \leftarrow Drehung und \rightarrow Feld der Ausschlag bis zur Mitte um 7,1 Skt. und fällt von hier aus um 21,6 Skt., so daß die Achse — 14,5 Skt. liefert. Ist die Achse geerdet, so steigt der Betrag in der Scheibe auf 21,6 Skt. und bleibt von hier aus bis zum Rande konstant. Dies zeigt, daß man keine Rücksicht auf die Inhomogenität des Magnetfeldes zu nehmen braucht, wenn der Zylinder in der Achse geerdet ist, und daß die Berechnung der Ladung in diesem Falle nach Maßgabe der etwa mit Hilfe von Probespulen festgestellten Kraftlinienzahl unrichtige Werte liefern würde.

Auch vom energetischen Standpunkt ist die Sache leicht einzusehen. Ist die *Achse* geerdet, so wird zwischen den beiden Zylindern des Kondensators ein nahezu homogenes Feld unterhalten. Ist dagegen der *Zylinder* geerdet, so ist zwar die mittlere Stärke des elektrischen Feldes eine geringere, dafür muß aber ein Teil der Energie aufgewendet werden, um das Feld im Ungleichgewichtszustande zu erhalten.

Um das Verhältnis festzustellen, in dem das dem inneren Zylinder ursprünglich erteilte Potential zu dem auf dem gesamten System vorhandenen steht, nachdem der Zylinder ans Elektrometer angelegt ist, wurde der innere Zylinder durch Verbinden mit einer Quelle konstanten Potentials von ± 20 Millivolt geladen, während das Spulengehäuse geerdet war. Die Zuleitung erfolgte mit Hilfe des isoliert durch den Schutzkasten gehenden Drahtes. Hierauf wurde durch Öffnen des Schlüssels *I* der Zylinder isoliert und sodann mit Hilfe des Schlüssels *II* mit dem Elektrometer verbunden. Der Versuch wurde mit entgegengesetzter Ladung wiederholt. Der absolute Mittelwert betrug bei einer Empfindlichkeit von 213 Skt. für 20 Millivolt 62,4 Skt.

Der Apparat wurde nun durch untergeschobene Paraffin-klötchen isoliert und der Spulenzylinder geladen, während der innere Zylinder geerdet war. Nach Öffnung des Schlüssels wurde der Spulenzylinder geerdet. Der absolute Mittelwert betrug 62,2 Skt. Die Ausschläge stimmen, wie zu erwarten war, nahezu überein. Damit ergibt sich als Verhältnis

des ursprünglich vorhandenen zum „abgelesenen“ Potential 100:29.

Die Ladungsmethode war eine Modifikation der Barnett'schen. Nachdem der Zylinder durch Schlüssel *I* an der Achse geerdet und der Elektrometerdraht mit Hilfe von Schlüssel *II* angeschlossen war, wurde der Motor in Gang gesetzt und der Spulenstrom geschlossen. Die Zeit ist bei den einzelnen Tabellen angegeben. Dann wurde Schlüssel *I* (Erde) geöffnet und *hiernach* der Strom geöffnet und die Maschine gestoppt. Das Ganze wurde sodann mit umgekehrter Stromrichtung wiederholt. Die Feldrichtung ist durch Pfeile wiedergegeben, die in Fig. 2 einzusetzen sind. Der Drehungssinn ist für einen Beobachter zu verstehen, der von rechts (Fig. 2) gegen die Stirnseite der Spule sieht. Die Stromstärke betrug bei sämtlichen Versuchen mit Ausnahme von *A I*, 19 Amp. Der zum einen Quadrantenpaar des Elektrometers führende Draht liegt während des ganzen Versuches an dem die Achse des inneren Zylinders mit der Erde verbindenden Draht. Da der letztere aber an der *Achse* anliegt, ist es ausgeschlossen, daß Induktion im Elektrometerdraht oder im Schutzrohr einen Einfluß auf die Ladung des inneren Zylinders haben könnte. Während der Zeit, die zwischen dem Öffnen des Erdschlüssels und des Spulenstroms verstreicht — ca. $\frac{1}{4}$ Sekunde — ist das Elektrometer dem Einfluß eines elektrischen Feldes ausgesetzt, das sich im ungeerdeten System ausbildet und bei der großen Schwingungsdauer der Nadel — ca. 30 Sekunden — bereits wieder verschwunden ist, bevor die Nadel sich merkbar in Bewegung gesetzt hat, ohne an der Ladung des Zylinders etwas zu ändern. Während dieser Zeit und der noch bis zum Anhalten des Zylinders bzw. der Spule verstreichenden liegt der Zylinder ungeerdet am Elektrometer. Es kam deshalb alles darauf an, den infolge des Druckes der Isolation gegen das Messing, sowie den infolge der Reibung der Achse im Lager entstehenden Fehler nach Möglichkeit herabzumindern. Wie dies erreicht wurde, habe ich bereits oben beschrieben. Zuerst wurde der Zylinder gedreht. Die Ausschläge sind in den Tabellen unter *A* enthalten.

Die Umkehrung des Vorzeichens mit dem Drehungssinn beweist, daß die Ladung von der Induktion herrührt. Es wurde jetzt bei festgehaltenem innerem Zylinder die Spule gedreht.

Elektrometerempfindlichkeit: 14,5 Skt. für 2 Millivolt.

A. Drehung des Zylinders.

I. Drehungssinn (→).

1.

33 Drehungen in der Sekunde. Zeit des Stromschlusses 10".

Stromstärke 7 Amp.

Feld									Alg. Mittelw.	Abs. Mittelw.
→	-4,6	0,0	-4,8	-5,0	-7,6	-3,2	-2,1	-0,6	-3,5	4,3
←	+7,8	+4,6	+1,9	+4,2	+5,7	+9,3	+6,2	+1,3	+5,1	

II. Drehungssinn (←).

1.

36 Drehungen in der Sekunde. Zeit des Stromschlusses 2".

Stromstärke 9 Amp.

Feld															Alg. Mittelw.	Abs. Mittelw.
→	+9,7	+2,1	+4,9	+4,7	+3,8	+7,5	+10,4	+6,2	+5,6	+8,1	+5,3	+6,7	+10,7	+6,6	5,3	
←	-8,0	-1,0	-2,7	-8,1	+4,6	+7,1	- 3,8	-6,7	-8,3	-4,1	-5,2	-7,0	- 3,2	-5,1		

2.

Desgl.

Feld									Alg. Mittelw.	Abs. Mittelw.
→	+5,0	+5,7	+5,6	+8,7	+4,0	+6,2	+3,5	+8,2	+5,9	5,8
←	-6,9	-6,9	-4,1	-6,3	-6,2	-5,0	-4,8	-5,7	-5,0	

Die Messingfeder, welche die Erdung vermittelte, war zuerst an die blanke Fläche der Schnurscheibe angelegt (Tabelle B I). Der Ausschlag betrug 4,8 Skt. bei 18 Drehungen unter sonst gleichen Bedingungen wie bei A II, reduziert 9,6 Skt. Bei axialer Erdung stieg der Ausschlag unter den gleichen Bedingungen auf 5,7 Skt. (Tabelle B II). Reduzierter Wert: 11,4 Skt.

Um zu prüfen, ob durch Induktion in den zu den beiden Quadrantenpaaren führenden Leitungen ein merkbarer Ausschlag entstehen könne, entfernte ich den inneren Zylinder mit Scheibe und wiederholte bei gedrehter Spule sämtliche Handgriffe. Die Ausschläge sind in Tabelle C enthalten. Der

Die Rolle des Dielektrikums bei der unipolaren Induktion. 1121

absolute Mittelwert beträgt 0,0 Skt., woraus sich die Einflußlosigkeit der erwähnten Leitungen ergibt.

Empfindlichkeit: 14,5 Skt. für 2 Millivolt.

B I, 1.

Drehung der Spule \leftarrow . 18 Drehungen in der Sekunde. Stromstärke 9 Amp.
Erdung an der Schnurscheibe. Zeit des Stromschlusses 2".

Feld											Alg. Mittelw.	Abs. Mittelw.
\rightarrow	-9,0	-3,7	-6,9	-6,4	-5,6	-6,5	-0,5	-7,5	-2,7	-5,4		4,7
\leftarrow	+2,6	+6,2	-0,8	+5,5	+2,6	+5,5	+3,7	+8,6	+1,4	+3,9		

B I, 2.

Desgl.

Feld											Alg. Mittelw.	Abs. Mittelw.
\rightarrow	-7,5	-10,1	-5,2	-4,7	-9,6	-7,4						4,9
\leftarrow	+3,1	+0,7	+5,7	+0,2	+1,8	+2,3						

Empfindlichkeit: 14,5 Skt. für 2 Millivolt.

B II. Drehung der Spule im \leftarrow Sinn. 18 Rotationen in der Sekunde.
Zeit des Stromschlusses 2". Stromstärke 9 Amp. Erdung an der Achse.

Feld											Alg. Mittelw.	Abs. Mittelw.
\rightarrow	-7,9	-4,0	-4,8	-6,8	-5,2	-5,7						5,7
\leftarrow	+1,3	+5,3	+9,1	+9,2	+3,2	+5,6						

C.

Dasselbe bei entferntem innerem Zylinder.

Feld											Alg. Mittelwert	Abs. Mittelwert
\rightarrow	-3,0	+2,6	+2,6	-0,7	+2,1	+1,4	+2,9	+2,5	-0,3	+2,0	+1,2	0,0
\leftarrow	-1,0	+0,9	+3,5	-1,1	+0,5	+1,4	+3,6	+2,0	+0,9	+1,1	+1,2	

Das durch die Drehung der Spule auf dem inneren Zylinder erzeugte Potential ist also nahezu doppelt so groß als dasjenige, welches der Zylinder durch eigene Drehung erhält.

D. Zusammenstellung der reduzierten Werte.

Bezeichnung des Versuchs	Empfindlichkeit	Stromstärke Amp.	Drehungen in der Sek.	Ausschlag	Reduzierter Wert
Draht mit Schleiffeder rotiert in der Mitte	18,8	6	39	24,5	26,2
Schleiffeder an der entsprechenden Stelle des Zylinders angelötet	18,8	6	33	20,7	26,1
Draht mit Schleiffeder an der dem linken Ende des Zylinders entsprechenden Stelle	18,8	6	39	15,4	16,4
Zylinder rotiert. Am Rand innen eine Schleiffeder zum Elektrometer. Achse geerdet	19,5	6	39	21,0	21,6
Zylinder rotiert. Am Rand innen eine geerdete Schleiffeder. Achse zum Elektrometer	20,5	6	38	14,4	14,5
Zylinder gedreht. Spule fest, geerdet	14,5	9	36	5,8	5,8
Zylinder fest. Spule gedreht, geerdet an der Schnurscheibe	14,5	9	18	4,8	9,6
Zylinder fest. Spule gedreht, geerdet an der Achse	14,5	9	18	5,7	11,4
Zylinder entfernt. Spule gedreht, geerdet an der Achse	14,5	9	18	0,0	0,0
Zylinder mit Innenluft gedreht. Spule fest, geerdet an der Achse	20,0	9	33	0,9	0,7
Zylinder mit Innenluft gedreht. Spule fest, geerdet an der Achse	20,5	9	33	1,4	1,1

Nun liefert die Rechnung für die Außenfläche des inneren Zylinders einen Ausschlag von 23,3 Skt. Hieraus liefert das Übertragungsverhältnis (29:100) 6,8 Skt., während der Versuch 5,8 Skt. ergab, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß bei Feststellung des Übertragungsverhältnisses auch die Innenwand des inneren Zylinders, sowie die Scheibe und Achse zum Potential der Außenwand geladen waren, was bei den Versuchen während der Rotation nicht der Fall ist. Für den Fall, daß die Ladung durch Influenz von Seiten des Spulenzylinders erzeugt ist, liefert, falls nur die Leiter berücksichtigt werden, das Übertragungsverhältnis aus 26,2 Skt. einen Ausschlag von 7,6 Skt., wovon jedoch nach obigem nur 6,5 Skt. in Anspruch zu bringen sind. Kämen nun lediglich die Leiter in Frage, so würden „mitrotierende Kraftlinien“ den Zylinder so laden, wie wenn er sich selbst entgegengesetzt dreht. Der Ausschlag wäre 5,8 Skt. Stünden die Kraftlinien fest,

so würde der Spulenzylinder mit seiner Endscheibe sich laden, indem die Spule sich „durch ihre eigenen Kraftlinien dreht“. Der Ausschlag durch Influenz wäre ca. 6,5 Skt. Da er 11,4 Skt. beträgt, so ist es ausgeschlossen, daß die Ladung des inneren Zylinders von der Induktion in den Leitern allein herrührt. Hierzu wäre unter der zweiten Annahme eine Ladung des Spulenzylinders erforderlich, die einen Ausschlag von 46,1 Skt. liefern würde, während der Versuch nur 26,2 Skt. ergab.

Um zu untersuchen, ob das Dielektrikum, wenn es zum Mitrotieren gezwungen wird, einen Einfluß auf die Ladung des Kondensators hat, stellte ich folgenden Versuch an: Der innere Zylinder wurde durch Scheidewände aus Messingblech der Länge nach in zwei Hälften geteilt. Diese Wände waren am Mantel festgelötet und näherten sich der Scheibe, der Achse und dem Hartgummizylinder bis auf etwa $\frac{1}{10}$ mm, ohne sie irgendwo zu berühren. Da die Außenränder der Scheidewände eine Bewegung relativ zur ruhenden Außenluft haben, so wäre, falls die Wände mit der Achse in leitender Verbindung gestanden hätten, der Wert der Vorrichtung wieder illusorisch gemacht worden. Es wurden 2 Reihen Messungen zu je 10 Paaren gemacht. Die erste ergab bei einer Empfindlichkeit von 20,0 Skt., 33 Drehungen und 9 Amp. einen Ausschlag von 0,9 Skt., reduziert: 0,7 Skt.; die zweite bei einer Empfindlichkeit von 20,5 Skt. und im übrigen gleichen Bedingungen einen Ausschlag von 1,4 Skt., reduziert: 1,1 Skt. Der Drehungssinn war \leftarrow , das Vorzeichen jedoch entgegengesetzt demjenigen des Versuches A II. Da die angehängten Messingwände eine Bewegung relativ zur ruhenden Außenluft hatten, so mußte, wenn der Spulenzylinder das Potential 0 hatte, bei \rightarrow Feld das Potential in den Scheidewänden mit der Entfernung vom Umfang abfallen, der Zylinder also am Ende des Versuches negativ geladen zurückbleiben. Dieses Vorzeichen ist aber entgegengesetzt demjenigen, das bei Drehung des Zylinders ohne Scheidewand im gleichen Sinn sich ergeben hätte, was mit dem Ergebnis des letzten Versuches übereinstimmt. Da der Zylinder nicht während der Rotation geladen wird, sondern da sich lediglich die auf den Scheidewänden befindliche Ladung am Ende des Versuches auf dem ganzen System ausbreitet, so kann der Aus-

schlag nur klein sein. Das Ergebnis des letzten Versuches berechtigt deshalb zu dem Schlusse, daß der Zylinder, wenn er zugleich mit der umschlossenen Luft rotiert, keine Ladung erhält. Umgekehrt: Rotiert die Spule, während Luft und innerer Zylinder ruhen, so kann der Zylinder durch Induktion im *inneren Zylinder* selbst keine Ladung erhalten.

Es soll nun unter Innenluft die vom inneren Zylinder eingeschlossene, unter Außenluft die gesamte übrige Luft, unter Spule das Spulengehäuse mit Wickelung und dem die Zwischenräume ausfüllenden Paraffin verstanden werden. Zur besseren Übersicht diene folgende Tabelle:

Relativ gleiche Bewegungen	Wirksame Teile	
Zylinder rotiert (\leftarrow)	Zylinder	
Spule, Innenluft und Außenluft rotieren mit gleicher Geschwindigkeit (\rightarrow)	1. „Kraftlinien rotieren mit“	Zylinder (\leftarrow)
	2. Kraftlinien fest	Innen-, Außenluft und Spule (\rightarrow = Zylinder \leftarrow)

Das heißt, wenn Spule, Innen- und Außenluft (\rightarrow) rotieren, so ist unter der Annahme „mitrotierender Kraftlinien“ der Zylinder der einzige Teil, der eine „Bewegung relativ zu den Kraftlinien“ hat, und zwar im (\leftarrow) Sinn. „Stehen die Kraftlinien fest“, so haben Außenluft und Spule sowie Innenluft eine „Bewegung relativ zu den Kraftlinien“. Die ersten beiden Bewegungen können nach dem Ergebnis des letzten Versuches eine Ladung auf dem Spulenzylinder nicht erzeugen, so daß nur die Bewegung der Spule und der Innenluft relativ zum inneren Zylinder übrig bleibt, der zufolge der Zylinder so geladen wird, als ob er sich selbst allein im (\leftarrow) Sinn bewegte. Die Wirkung ist also sowohl unter der Annahme „beweglicher“ als auch unter der Annahme „fester Kraftlinien“ dieselbe. Das Versuchsergebnis führt daher zu dem Schluß, daß Relativität der Bewegung im strengen Sinn Gleichheit der Induktionswirkungen nach sich zieht.

Nun bewegte sich in den Versuchen *B* lediglich die Spule, während der Zylinder und die gesamte Luft ruhten. Falls die Kraftlinien dabei „feststehen“, kann der innere Zylinder durch direkte Induktionswirkung keine Ladung erhalten. Er

kann aber auch keine Ladung infolge direkter Induktionswirkung erhalten, wenn die „Kraftlinien mitrotieren“, denn dann findet eine Bewegung des inneren Zylinders und der Luft „relativ zu den Kraftlinien“ statt, durch welche der Zylinder nach dem zuletzt mitgetheilten Versuch keine Ladung erhalten kann. Direkte Induktionswirkung ist also nach beiden Annahmen ausgeschlossen. Die Ladung kann daher nur durch Influenz von seiten des Spulenzylinders erzeugt sein. Hätte das Messinggehäuse der Spule allein eine „Bewegung relativ zu den Kraftlinien“, so wäre nach dem Voranstehenden ein Ausschlag von ca. 6,5 Skt. zu erwarten. Nun kommt aber noch die Wirkung von seiten des den Spulenzylinder umgebenden und die Hohlräume zwischen den Windungen ausfüllenden Paraffins hinzu, womit sich der größere Betrag des Ausschlages in den Versuchen *B* erklärt, ob man nun von der Annahme „feststehender“ oder „beweglicher“ Kraftlinien ausgeht.

Ich komme nun zu dem Barnettschen Versuch. Hinsichtlich der Figur verweise ich auf die oben angeführte Abhandlung in der Physikalischen Zeitschrift. Ein nicht drehbarer, aus den Zylindern *A* und *B* bestehender Kondensator befindet sich im Innern einer drehbaren stromführenden Spule. *B* bildet zusammen mit dem Schutzrohr einen allseitig geschlossenen Leiter und ist durch das Schutzrohr geerdet. Barnett vergleicht nun den bei Drehung der Spule allein erhaltenen Ausschlag mit demjenigen, welcher nach seiner Berechnung erhalten werden würde, wenn der Kondensator allein gedreht würde.

Die Bewegungen der Spule und des Kondensators, falls dieser drehbar wäre, sind jedoch selbst dann, wenn man nur die Leiter in Betracht zieht, keine relativ gleichen. Denn die Erdleitung liegt an dem Zylinder *B* an einer Stelle an, die von der mathematischen Achse beinahe um den ganzen Zylinderradius entfernt ist. Die Spule kann deshalb durch Induktion in der festen Erdleitung dem Zylinder ein Potential erteilen, welches nicht von der relativen Bewegung des Kondensators und der Spule, sondern von der der Spule und der Erdleitung abhängig ist, während, bei Drehung des Kondensators allein, die feste Erdleitung, was die Induktion in ihr selbst betrifft, völlig aus der Betrachtung ausscheidet. Wenn

die Spule gedreht wird, läßt sich also nicht sagen, welcher Teil des Ausschlages auf Rechnung des Apparates und welcher auf die des Schutzrohres zu setzen ist.

Um z. B. den Unterschied an meiner eigenen Versuchsanordnung zu zeigen, wobei nur die Leiter betrachtet werden sollen, werde angenommen, der Spulenzylinder schleife mit seinem Umfang an der festen Erdleitung (Fig. 5). „Stehen die Kraftlinien fest“, so kann zwar eine Induktion in der Erdleitung nicht stattfinden, aber, während bei der Anordnung Fig. 1 das Potential von der Achse an steigt bzw. fällt, kommt in Fig. 5 nur die Induktion im Mantel in Frage.

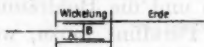


Fig. 5.

„Rotieren dagegen die Kraftlinien mit“, so können die Enden der festen Erdleitung in Fig. 1 keine Potentialdifferenz aufweisen, während dies in Fig. 5 der Fall ist. Das Potential des Spulenzylinders ist also abhängig von der Art der Erdung, während das des inneren Zylinders, wenn er sich allein dreht, in beiden (Spulenerdung) Fällen dasselbe bleibt. Die am Spulengehäuse schleifende Feder erhält, wenn die Kraftlinien mitrotieren, dasselbe Potential, das der betreffende Kreis der Verschlussscheibe aufweisen würde, wenn diese sich selbst in entgegengesetztem Sinn mit derselben Geschwindigkeit durch die „feststehenden Kraftlinien drehen würde. Es ist also bedingt durch den die Fläche des genannten Kreises durchsetzenden Kraftfluß.

Nehmen wir bei Barnetts Anordnung zunächst an, die Kraftlinien stünden fest. Wird nun die Spule gedreht, so nimmt der Spulenzylinder eine Ladung an, die jedoch auf den Zylinder A nicht einwirken kann, da er elektrostatisch geschützt ist durch B. Rotieren dagegen die Kraftlinien mit, so kann der Kondensator nach dem Ergebnis meines letzten Versuches nicht geladen werden. Die relativ gleiche Bewegung hierzu besteht aber nicht in einer Drehung des Kondensators im Gegen-sinn, sondern in der Drehung des Kondensators mit der gesamten Luft, der inneren und äußeren, und, da die Erdung keine axiale war, sogar mit dem Rohr und der gesamten

Leitung. In diesem Falle lassen meine Resultate erwarten, daß keine Ladung eintritt. Dies würde dem Relativitätsprinzip entsprechen, vorausgesetzt, daß vorher sicher bewiesen würde, daß bei Drehung der Spule in der Barnettschen Anordnung keine Ladung des Kondensators erfolgt. Geht man dagegen, wie es Barnett in seiner theoretischen Erwägung tut, von der Rotation des Kondensators ohne die Luft als der ursprünglich gegebenen aus, so besteht die hierzu relative Bewegung in der Drehung der Spule mit der gesamten Luft. Was das Mitrotieren der Luft betrifft, so glaubt Barnett, daß es nach einem Versuch Blondlots¹⁾, ohne Einfluß, mithin zu entbehren sei. Der angeführte Versuch bestand darin, daß zwischen den im homogenen Magnetfeld parallel den Kraftlinien befindlichen, durch einen Draht verbundenen Platten eines Kondensators ein Luftstrom senkrecht zu den Kraftlinien hindurchgeblasen wurde. Blondlot konnte keine Ladung auf den Platten nachweisen. Hier fehlt der Gegenversuch mit den parallel zu den Kraftlinien bei ruhender Luft bewegten Platten, der allein darüber hätte Auskunft geben können, ob die Versuchsanordnung zur Messung so kleiner Effekte ausreichte. Aber auch dann beweist der Versuch nichts für Barnetts Anordnung, denn es fehlt ihm ein wesentliches Moment, nämlich daß der Elektromagnet sich mitbewegte. Bei Barnett gehört doch zur Relativität, daß die Spule mitsamt der Luft rotiert. Also gesetzt selbst, Blondlots Versuch sei beweiskräftig, so müßte erst die gesammte Luft außerhalb der Platten mitsamt dem Elektromagnet mit derselben Geschwindigkeit wie die innere Luft bewegt werden, wenn der Versuch etwas für Barnetts Anordnung beweisen soll. Und auch, wenn sich die Entbehrlichkeit der rotierenden Luft ergeben würde, müßte erst durch Drehen des Kondensators der Beweis geliefert werden, daß die Empfindlichkeit für diesen Effekt ausreicht.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Wird ein von einer Metallscheibe getragener, axial geordeter Zylinder im Innern eines konaxialen, eine stromdurchflossene Spule tragenden Metallzylinders um dessen

1) R. Blondlot, Journ. de Phys. (4) 1. p. 8. 1902.

Achse gedreht, so erhält er, wenn die Innenluft nicht mitrotiert, eine Ladung.

2. Wenn die Innenluft mitrotiert, so erhält er keine Ladung.

3. Die Ladung im Fall 1 ist nicht abhängig von der Inhomogenität des Feldes, sondern lediglich von dem Kraftfluß, welcher den durch die Mitte des Spulenzylinders gelegten Querschnitt durchsetzt.

4. Wird die Spule mit derselben Geschwindigkeit im Gegensinn gedreht, so erhält der innere Zylinder eine Ladung, welche ihrem Vorzeichen nach gleich ist der bei Drehung des inneren Zylinders entwickelten. Ihrem Betrage nach ist sie größer als jene, im vorliegenden Falle das Doppelte. Relativität zwischen den Bewegungen des Zylinders und der Spule ohne Berücksichtigung des Dielektrikums zieht also nicht Gleichheit der Induktionswirkungen nach sich.

5. Eine Ladung des inneren Zylinders durch Drehung der Spule infolge der Induktion im ruhenden System ist unmöglich.

6. Relativität zwischen den Bewegungen unter Einschluss der Dielektrika ergibt Gültigkeit des Relativitätsprinzips.

(Eingegangen 29. August 1913.)

5. *Über eine elektrostatische Methode zur Bestimmung des Potentials eines Elektrolyten; von G. Borelius.*

1. Einleitung.

Die meist verwendeten Methoden für das Studium der elektrischen Erscheinungen an den Kontaktstellen zwischen Metallen und Elektrolyten sind alle auf Kombinationen mit mindestens zwei Elektroden beschränkt. Um einen einzigen Kontakt Metall/Elektrolyt untersuchen zu können, muß man das Potential des Elektrolyten statisch messen, wozu aber nur ältere wenig brauchbare Methoden¹⁾ zur Verfügung stehen. Ich habe jetzt zu diesem Zwecke ein neues Verfahren ausgearbeitet, das auch für quantitative Messungen wohl geeignet ist. Die Versuchsanordnung wird in den Abschnitten 2 bis 4 kurz erörtert.

Mit dieser Methode sind weiter Gleichgewichtszustände gefunden, die, wie es scheint, bei früheren Anordnungen nicht zu erreichen oder zu entdecken waren. Einige Versuchsergebnisse sind in Abschnitt 5 und 6 zusammengestellt. Endlich enthält der letzte Abschnitt einige theoretische Bemerkungen, zu denen die Versuchsergebnisse Veranlassung geben.

2. Der Potentialmultiplikator.

Fig. 1 gibt ein Schema der Versuchsanordnung. *M* ist ein für den gegebenen Zweck speziell konstruierter Potentialmultiplikator. Er besteht aus einem äußeren festen und einem inneren drehbaren System. Es werden sechs an einer Ebonitscheibe isoliert befestigte kupferne Flügel im Sinne des Uhrzeigers gedreht. Sie passieren dabei die zu messende Oberfläche I und die isoliert aufgestellten kupfernen Plattenpaare II und III. Diese Teile sind in einen Zinkkasten *Z* von 6 dm

1) Siehe z. B. O. D. Chwolson, Lehrb. d. Physik IV. p. 228—229.

Durchmesser und 2 dm Höhe eingebaut. I ist ein Elektrolyt, der sich in einem Glasgefäß befindet. Die Flügel berühren weiter bei der Umdrehung die Bürsten 1 bis 6. 1, 3 und 5 sind metallisch an dem Zinkkasten befestigt. 2 und 4 stehen mit II und III, 6 mit dem einen Quadrantenpaare eines Elektrometers *E* in leitender Verbindung.

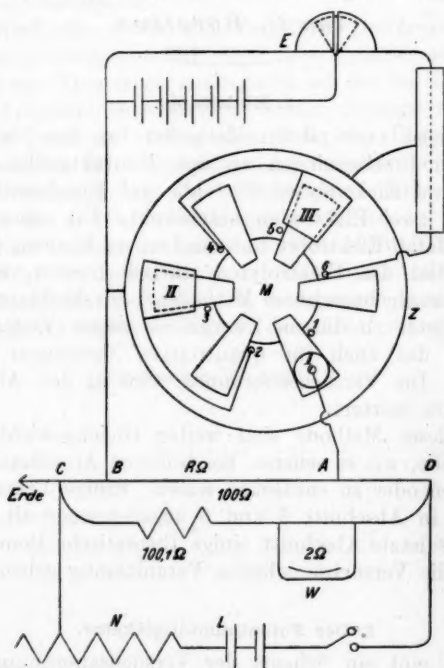


Fig. 1.

Wird nun das Potential des Elektrolyten konstant gehalten und ist dieses vom Potential des gegenüberstehenden von Bürste 1 berührten Flügels verschieden, so wird sich letzterer aufladen. Nach Verlassen von 1 wird die erhaltene Elektrizitätsmenge durch die Bürste 2 teilweise an das Plattenpaar II abgegeben. Der Flügel hat in Verbindung mit 2 eine ziemlich kleine Kapazität. Das Plattenpaar II aber, das in diesem

Elekt

Auge
eine
somit
aus,
meter
sich
und

Messu
Elekt
erteil
Das
bekom
Rheo
bund
des I
Nade
wurd
stärk
mit
der
gut i
Rheo

zwisc
Der
Um
beide
einfac
Sinne

kator
bei I
fläche
Um a
nur d
ähnlic
s. p.
11. p.

Augenblicke den nächsten von 3 berührten Flügel umfaßt, eine relativ große. Nach einigen Umdrehungen bildet sich somit zwischen II und Z eine konstante Potentialdifferenz aus, und diese wird weiter von II zu III, von III zum Elektrometer in derselben Weise multipliziert. Dieses Verfahren hat sich unter mehreren geprüften Anordnungen als das beste und einfachste herausgestellt.¹⁾

3. Kompensationsverfahren.

Der Multiplikator ist bei den im folgenden beschriebenen Messungen immer als Nullinstrument verwendet. Der im Elektrolyten eintauchenden Elektrode wurde ein solches Potential erteilt, daß am Elektrometer kein Ausschlag ersichtlich war. Das Kompensationspotential wurde, um gute Kontakte zu bekommen, zwei Stöpseln, *A* und *B*, eines stromdurchflossenen Rheostaten *CD* entnommen. *A* war mit der Elektrode verbunden, *B* mit dem Zinkkasten, dem einen Quadrantenpaare des Elektrometers und dem einen Pol der Nadelbatterie. Als Nadelbatterie sind 20 Akkumulatoren verwendet. Der Strom wurde von zwei Lechlanchéelementen *L* geliefert, die Stromstärke durch den Widerstand *N* reguliert und im Nebenschluß mit einem Westonmillivoltmeter *W* gemessen. *C* stand mit der Wasserleitung in Verbindung. Da sämtliche Apparate gut isoliert aufgestellt waren, war es aber gleichgültig, wo am Rheostaten die Erdleitung angebracht wurde.

Gegen äußere Störungen brauchte nur die Verbindung zwischen Abnehmer 6 und Elektrometer geschützt zu sein. Der Elektrometer wurde mit Spiegel und Skala abgelesen. Um den Nullpunkt zu bestimmen, konnte man entweder die beiden Quadrantenpaare miteinander verbinden oder es wurde einfacher durch Drehen des Rotators im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers erhalten.

1) Es sei bemerkt, daß das Instrument auch direkt als Multiplikator für eine gegebene kleine Potentialdifferenz dienen kann, wenn man bei I ein Plattenpaar ähnlich II oder III einsetzt, und wenn die Oberfläche der Platten und Flügel überall in derselben Weise behandelt ist. Um am Elektrometer konstante Ausschläge zu bekommen, muß man nur die Bürsten gut symmetrisch einstellen. Für diesen Zweck sind ähnliche Instrumente früher von N. Russellvedt (*Physik. Zeitschr.* 2. p. 443—445 1908) und von C. und P. Habicht (*Physik. Zeitschr.* 11. p. 532—535, 1910) konstruiert worden.

Die Drehung wurde mit der Hand ausgeführt. Die Geschwindigkeit hatte dabei wenig zu bedeuten und der ganze Apparat war sehr leicht zu handhaben.¹⁾

Über die Berechnung des Kompensationspotentials ist folgendes zu sagen. Der Gesamtwiderstand des Rheostaten CD war immer 100 Ohm. Der Widerstand R zwischen A und B konnte von 1 bis 100 Ohm variieren. Die Summe der Fehler in R betrug nie 0,05 Ohm und die Stromstärke war im Maximum 0,02 Ampère. Wenn wir R als korrektionsfrei ansehen, können die hierdurch entstandenen Fehler im Kompensationspotential also 0,001 Volt nicht übersteigen. Das Westoninstrument wurde geprüft und im verwendeten Bereiche korrektionsfrei gefunden. Sein Widerstand war 2 Ohm und die 150 Skt. entsprachen 60 Millivolt. Die übrigen Widerstände in der Zweigleitung betrugen 100,1 Ohm. Aus diesen Angaben berechnet sich das Kompensationspotential

$$P = 20,42 \cdot R \cdot S \text{ Millivolt.}$$

Hier ist S der Ausschlag des Millivoltmeters in Skalenteilen. P wurde positiv gerechnet, wenn der Strom von B nach A floß.

4. Diskussion der Potentialsprünge im Messungskreise.

Wie das Elektrodengefäß angebracht war, wird aus Fig. 2 näher ersichtlich. Sein Rand war, um Leitung längs der Glasoberfläche möglichst zu vermeiden, in einen Paraffinring P eingeschmolzen, der am Deckel des Zinkkastens Z stand. Das Gefäß G hatte einen Diameter von 4 cm. Sein dünner, flacher Boden befand sich in ungefähr 2 mm Entfernung über dem Flügel F . Bei den Messungen wurde von dem Elektrolyten immer 50 cem verwendet.

Wir haben jetzt die Potentialsprünge in der folgenden Kette von Leitern und Isolatoren zu betrachten: Stöpsel A — Leitungsdrähte L_1 — Metallelektrode M — Elektrolyt E

1) Die beschriebene Methode ist natürlich auch bei festen Leitern anwendbar. Es kann mit ihr dieselben Untersuchungen an metallischen Oberflächen gemacht werden wie mit der vielmal benutzten Kompensationsmethode von Lord Kelvin (Phil. Mag. (5) 46. p. 82. 1898). In der Tat habe ich in dieser Weise eine Reihe Messungen an Metallen vorgenommen, deren Resultate aber in diesem Zusammenhange nicht aufgenommen werden.

— Glas — Luft — Kupferflügel F — Bürste K — Zinkkasten Z — Leitungsdrähte L_2 — Stöpsel B — Stöpsel A .

Die Potentialdifferenz Elektrode/Stöpsel A , die wir gleich Q Volt setzen, ist nach Voltas Spannungsgesetz nur vom Material der Elektrode abhängig.

Die Differenz Elektrolyt/Elektrode wird mit V bezeichnet.

Ein eventueller Potential sprung an der Oberfläche des Elektrolyten gegen das Glas ist für die verschiedenen wäßrigen Lösungen konstant angenommen. Diese Annahme wird durch die bei den Messungen erhaltenen Resultate bestätigt, worauf später (Abschnitt 6, Bemerk. 10) eingegangen werden wird. Dagegen zeigt die Oberfläche eines Elektrolyten gegen Luft

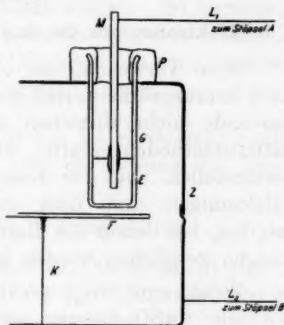


Fig. 2.

sehr schwankende und unsichere Potentiale, was an Elektrolyten, die in einem Trichter unterhalb der Flügel angebracht waren, konstatiert worden ist. Die Begrenzung des Elektrolyten durch das feste Dielektrikum ist somit eine Bedingung für konstante und meßbare Oberflächenpotentiale. Es treten aber an der Glasoberfläche durch Reiben leicht störende Ladungen auf, die jedoch durch Vorsicht beim Füllen des Gefäßes beseitigt werden können.

Die Oberflächen von Elektrolyt und Flügel werden auf dasselbe Potential eingestellt. Die Oberfläche der Kupferflügel kann sich vielleicht von Zeit zu Zeit ein wenig ändern, wenn sie aber alt genug geworden ist, dürften diese Änderungen nur sehr klein sein, und während den paar Stunden, die zu einer Versuchsserie nötig sind, kann das Potential hier als konstant angenommen werden.

Die weiteren Potentialsprünge an den metallischen Kontaktstellen (Bürste, Kasten, Leitungsdrähte) bis zum Stöpsel B sind alle konstant.

Zwischen B und A endlich sinkt das Potential mit P Volt.

Über die ganze Kette summiert ist also

$$Q + V - P + \text{Konst.} = 0$$

oder

$$(1) \quad V_{\text{Elektrolyt - Elektrode}} = P_{B-A} - Q_{\text{Elektrode - A}} + \text{Konst.}$$

Es steigt also das Potential des Elektrolyten gleichzeitig mit dem Kompensationspotential P . Über den absoluten Wert von V gibt die Methode natürlich keinen Aufschluß.

5. Elektroden aus Cu und Zn gegen Lösungen ihrer Salze.

Beim Verwenden der oben beschriebenen Methode wurde bald herausgebracht, daß die hier auftretenden Gleichgewichtszustände nicht dieselben sind, die nach anderen Kompensationsmethoden erhalten werden. Um den Unterschied näher festzustellen, sind die Kombinationen Kupfer gegen Kupfersalzlösungen und Zink gegen Zinksalzlösungen untersucht worden, bei denen die Resultate mit mehreren früheren Messungen verglichen werden können.

Wenn eine frisch elektrolysierte Kupferelektrode in eine normale CuSO_4 -Lösung eingetaucht war, wurde zuerst ein Wert von $P = +0,2$ Volt erhalten. Das Potential der Lösung gegenüber der Elektrode wurde aber allmählich kleiner, und nach einer Stunde war bei $P = -0,028$ ein konstanter Zustand erreicht. Es wurde dann die Hälfte der $n/1$ CuSO_4 -Lösung mit einer Pipette von 25 ccm entfernt und mit destilliertem Wasser ersetzt. Nach 5 Minuten wurde P von neuem bestimmt, dann wieder die Konzentration auf die Hälfte vermindert und in dieser Weise bis zu einer Konzentration von $n/2^7$ fortgesetzt. Die Resultate einer solchen Versuchsreihe sind in Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I.

	Konz.	P	ΔP
Cu - CuSO_4	$n/1$	- 0,028	9
	$n/2$	37	7
	$n/2^3$	44	8
	$n/2^3$	52	10
	$n/2^4$	62	8
	$n/2^5$	70	9
	$n/2^6$	79	9
	$n/2^7$	88	
Zur Kontrolle	$n/1$	28	

Die ΔP sind nahe konstant und wir können das Resultat in der Form schreiben

$$P = P_n + k \cdot \log c,$$

wo k eine positive Konstante, P_n der Wert von P für die normale Lösung ist und c die Normalität angibt. So berechnet sich aus Tab. I $k = 0,029$ Volt. Da die metallischen Kontakte nicht geändert werden und also Q in (1) konstant ist, wird demnach

$$(2) \quad V_{\text{CuSO}_4 - \text{Cu}} = V_n + 0,029 \log c \text{ Volt.}$$

Die Theorie von Nernst¹⁾ gibt für die elektromotorische Kraft einer solchen Kombination, wo die Lösung die Ionen des Elektrodenmetalles enthält,

$$(3) \quad V_{\text{Elektrolyt} - \text{Elektrode}} = V_n - k' \log c' \text{ Volt,}$$

wo $k' = + 0,058/N$ (N die Wertigkeit der Metallionen) und c' die Konzentration der Metallionen auf ihre Konzentration in der normalen Lösung als Einheit bezogen.

Es war in dem erhaltenen Resultate sehr bemerkenswert, daß die Konstanten von (2) und (3) von derselben Größenordnung, aber *entgegengesetzten Zeichen* waren, und es wurde dann von Wichtigkeit, zu zeigen, daß dieses Ergebnis nicht das Werk irgend eines Zufalls sein konnte. Teils wurde dasselbe Verfahren mit einer anderen Kupferelektrode wiederholt, und zwar mit ähnlichem Resultate (es wurde $k = 0,026$ erhalten). Teils wurden auch CuSO_4 - und CuN_2O_6 -Lösungen von den Konzentrationen $n/1$, $n/10$ und $n/100$ in Kontakt mit Cu-Elektroden untersucht. Da die mehr konzentrierten Lösungen schneller konstantes Potential annahmen, wurde zuerst eine $1/10$ - oder $1/100$ -normale Lösung während T Stunden in dem Gefäß in Ruhe gelassen, sodann das Potential gemessen und die Lösung mit einer normalen ersetzt, die sich im allgemeinen in weniger als einer Viertelstunde konstant einstellte. Es sind diese Messungen in Tab. II zusammengestellt. Die Potentialdifferenzen sind in Millivolt angegeben. Die unter k_1 zum Vergleich eingeführten Werte sind die Messungen Labendzinkis¹⁾ an den elektromotorischen Kräften gegenüber einer Kalomel-normalelektrode entnommen.

1) W. Nernst, Theoretische Chemie p. 729 u. f.

2) R. Abegg und St. Labendzinski, Zeitschr. f. Elektroch. 10. p. 77—81. 1904.

Tabelle II.

	Konz.	T	$P_n - P$	Mittel	k	k_1
Cu - CuSO ₄	n/10	0,5	+ 29			
		3,5	27	+ 28	+ 28	- 20
	n/100	1	61			
		13	61	61	+ 31	- 21
Cu - CuN ₂ O ₆	n/10	0,5	29			
		1,5	34			
		3,5	34			
		11	28	31	+ 31	- 37
	n/100	0,5	51			
		0,5	49			
		1,5	49			
		5	50	50	+ 25	- 33

Bei einigen Untersuchungen an verschiedenen Zinkelektroden in ZnN₂O₆-Lösungen zeigte sich, daß ein frisch amalgamierter Zinkstab überhaupt kein gut konstantes Potential gab. Eine gegossene Stange stellte sich dagegen in kurzer Zeit konstant. Bei einer Verdünnungsserie zwischen 1/2³- und 1/2⁹-normalen Lösungen wurde $k = + 0,058$ erhalten. Für eine durch mehrtägiges Stehen in der Lösung mit einem starken Beschlag überzogene Stange ergab sich bei zwei verschiedenen Gelegenheiten

$$k = P_{n/8} - P_{n/80}$$

zu 0,054 und 0,057 Volt.

Die Werte von $P_{n/1}$, die im Vergleich mit den Resultaten des nächsten Abschnitts von Interesse werden, waren für die Kombinationen Cu/CuSO₄ und Cu/CuN₂O₆ ungefähr - 0,025 und für Zn/ZnN₂O₆ + 0,70 (extrapoliert).

6. Verschiedene Metalle gegen Alkalialösungen.

Es sind auch mehrere Kombinationen untersucht worden, bei denen die Ionen des Elektrodenmetalles in der Lösung nicht enthalten waren. Um eine Einwirkung der positiven Ionen möglichst zu beseitigen, sind Lösungen der Alkalialze verwendet. Bei Messungen an wäßrigen Lösungen von KNO₃,

K_2SO_4 , NaF, KCl, KBr, KJ und KCN gegenüber Elektroden aus Al, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu und Ag zeigte sich, daß normale Lösungen von KNO_3 , K_2SO_4 und NaF in Verbindung mit verschiedenen Metallen beinahe dasselbe Potential erhielten, wie reines Wasser; bei KCl, KBr, KJ und besonders bei KCN waren dagegen in mehreren Fällen Abweichungen zu konstatieren. Das Potential dieser Lösungen war dann immer mehr positiv als für Wasser in Berührung mit denselben Elektroden. Die Erscheinungen sind durch Aufnahme von Verdünnungskurven in derselben Weise wie im vorigen Abschnitt beschrieben ist, näher untersucht worden. Einige Resultate sind in den Figuren 3 bis 7 graphisch zusammengestellt. Der Abszissenwert gibt die Zahl der Verdünnungen der normalen Lösung auf das halbe oder den 2-Logarithmus der inversen Normalität an, die Ordinate den Wert des Kompensationspotentials P .

Cu

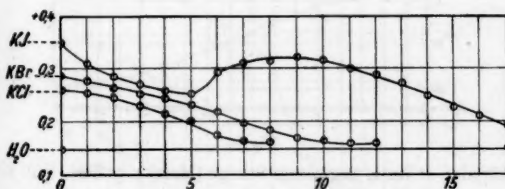


Fig. 3.

Elektrode: Cu, elektrolytisch, poliert.

Elektrolyten: KCl-, KBr-, KJ-Lösungen und H_2O .

Ag I

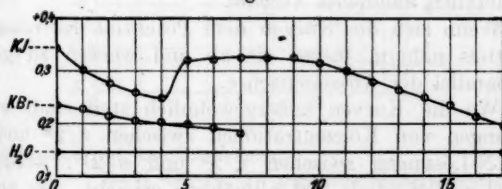


Fig. 4.

Elektrode: Ag I, Draht (Kahlbaum) mit Glaspapier abgerieben.

Elektrolyten: KBr-, KJ-Lösungen und H_2O .

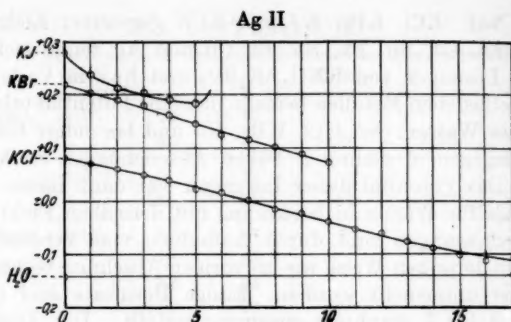


Fig. 5.

Elektrode: Ag II, Draht (Kahlbaum) stark oxydiert.
 Elektrolyten: KCl-, KBr-, KJ-Lösungen und H_2O .

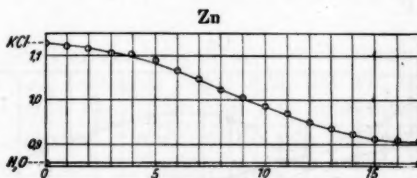


Fig. 6.

Elektrode: Zn I, gegossene Stange (Merck) poliert, mit Schellack dünn lackiert.
 Elektrolyten: KCl-Lösungen und H_2O .

Zu diesen Resultaten ist folgendes zu bemerken:

1. Wo das Potential der Lösung das des Wassers genügend übersteigt, haben die Kurven derselben Lösung bei verschiedenen Metallen ähnlichen Verlauf.

2. Wenn sich die Kurven dem Potential des reinen Lösungsmittels nähern, biegen sie ab und werden zu geraden Linien parallel der Abszissenachse.

3. Wo die Kurven außergewöhnlich steil sind, wie bei KJ-Lösungen von Konzentrationen zwischen $n/2^4$ und $n/2^2$ und KCN-Lösungen zwischen $n/2^5$ und $n/2^{10}$, werden die schließlichen Potentiale erst allmählich erreicht, was auf eine langsam verlaufende Umwandlung der Lösung deutet. Diese Umwandlungen treten für dieselben Lösungen in Verbindung mit verschiedenen Elektroden bei etwas verschiedenen Konzentra-

tionen ein, oder es kann wenigstens der zeitliche Verlauf variieren.

4. Wenn wir die in 2. und 3. zitierten Fälle ausnehmen, sind die Kurven mit steigender Verdünnung fallende Linien und geben approximativ

$$V = V_n + k \log c,$$

wo k eine positive Konstante, die zum Beispiel für die KCl-

KCN

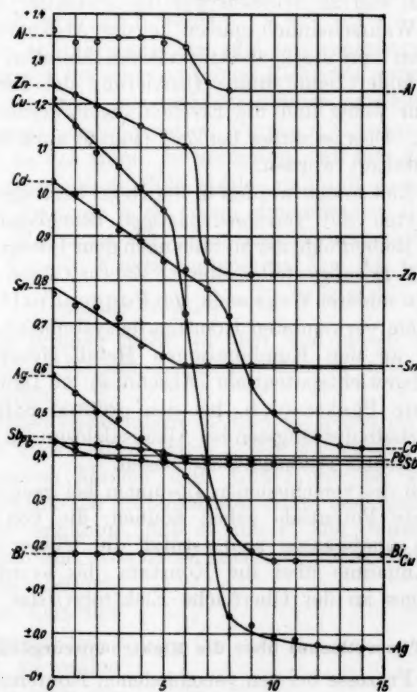


Fig. 7.

Elektroden: Al, käuflicher Draht.
 Zn II, Cd, Sn, Pb gegossene Stangen (Merck) poliert.
 Sb, Bi gegossene Stangen (Kahlbaum).
 Cu elektrolytisch, poliert.
 Ag II, Draht.
 Elektrolyten: KCN-Lösungen.

und KBr-Kurven der Fig. 5 gleich 0,04 Volt (ungefähr) ist. In diesem Gebiete stellte sich das Potential im allgemeinen 5 bis 10 Minuten nach der Verdünnung ruhig ein.

5. Die Vorbehandlung der Metalloberfläche hat viel zu bedeuten. So liegt die H_2O -Linie bei Ag I (Fig. 4) um 0,3 Volt höher als bei Ag II (Fig. 5). Der erhaltene hohe Wert für das Potential der $n/2^8$ KCN-Lösung in der Al-Kurve (Fig. 7) beruht auf der Vorbehandlung mit den konzentrierteren Lösungen. Nach Stehen von 22 Stunden war das Potential mit 0,7 Volt gesunken. Wahrscheinlich spielen bei der Al-Kurve auch Verunreinigungen von stark elektropositiven Metallen eine Rolle.

6. Es ändert eine dünne Lackierung der Elektrode das Potential nur wenig und die Erscheinungen werden qualitativ umgeändert. Dies ist außer bei Zn I (Fig. 6) auch bei Cu-Elektroden konstatiert worden.

7. Die Elektroden werden in der Regel bei längerem Stehen im Elektrolyten mit verschiedenartigen Beschlägen versehen.

8. Die Reihenfolge der Metalle nach dem Potential, dem sie eine $n/1$ KCN-Lösung erteilen oder Al, Zn, Cu, Cd, Sn, Ag, Sb, Pb und Bi ist in anderer Weise auch von Poggendorff¹⁾ erhalten.

9. In dem verwendeten Koordinatensysteme eingezeichnet, würden die an den Kombinationen Metall/Metallsalz erhaltenen Gleichgewichtspotentiale (Abschn. 5) zu Linien werden, deren höchste Punkte (d. h. bei den größten Salzkonzentrationen) unterhalb der längsten bei Alkalisalzlösungen und reinem Wasser erhaltenen Potentialwerte liegen.

10. Daß die verschiedenen Lösungen bei geeigneter Wahl der Elektrode Potentiale geben können, die von den Konzentrationen unabhängig sind, stützt die früher (Abschn. 4) gemachte Annahme über die Konstanz des eventuellen Potentialsprunges an der Oberfläche Elektrolyt/Glas.

7. Theoretisches über die Elektrodenvorgänge.

Welche Prozesse bei den verschiedenen Kombinationen von Metallen und Elektrolyten die Größe des Elektrodenpotentials bestimmen, das sind Fragen der Elektrochemie, auf die hier nicht in Einzelheiten eingegangen werden kann. Wir wollen nur ganz allgemein zeigen, wie die Erscheinungen aus zwei konkurrierenden Vorgängen erklärt werden können.

1) Pogg. Ann. 73. p. 619. 1848.

Nach der Nernstschen Theorie, die die primäre Ursache der Auflösung der Metalle in einer selbsttätigen Abgabe positiver Ionen sieht, ist ein dynamisches Gleichgewicht dieser Ionen für das Elektrodenpotential V maßgebend, und es geben die theoretischen Ausführungen die Gleichung (3):

$$(3) \quad V_{\text{Elektrolyt} - \text{Elektrode}} = V'_n - k' \log c'.$$

Diese Gleichung hat sich, wie bekannt, für die Komponenten der elektromotorischen Kraft einer galvanischen Kette experimentell sehr gut bewährt.

Bei den charakteristischen und gut reproduzierbaren Erscheinungen, die bei einer einzelnen Elektrode auftreten, reicht sie aber nicht mehr aus und wir müssen uns zur Erklärung derselben nach einem zweiten Vorgang umsehen. Es liegt dabei nahe an der Hand, zu vermuten, daß hier die negativen Ionen eine vorwiegende Rolle spielen und daß sie sich an einem chemischen Prozesse oder einem dynamischen Gleichgewicht beteiligen. Wir sagen aber über diesen Vorgang nichts Näheres aus, als daß es ein Elektrodenpotential von der Größe

$$(4) \quad V_{\text{Elektrolyt} - \text{Elektrode}} = V''_n + k'' \log c''$$

zustande zu bringen sucht, wo den Konstanten ähnliche Bedeutung wie in (3) zukommen, nur daß sie sich auf negative Ionen beziehen.

Die beiden Gleichungen (3) und (4) geben im allgemeinen für V zwei verschiedene Werte. Wir wollen sie in einem Koordinatensystem ähnlich dem früher für die Verdünnungskurven verwendeten graphisch darstellen und machen die vereinfachende Annahme, daß c' und c'' der Normalität c der Lösung gleich sind. Wir haben dabei zwei Fälle zu unterscheiden.

A. Die Lösung enthält ein Salz des Elektrodenmetalles, also $c' \neq 0$. Es werden (3) und (4) zwei gerade Linien L' und L'' (Fig. 8), und das zwischen diesen liegende Feld enthält die möglichen Gleichgewichtspotentiale. Es hängt

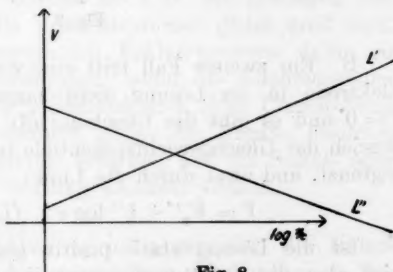


Fig. 8.

dann von den äußeren Versuchsbedingungen ab, ob diese Potentiale durch mit wachsender Verdünnung steigende oder fallende Linien repräsentiert werden können. Das Schema enthält also sowohl die bei früheren (galvanischen) Kompensationsmethoden, als die bei der beschriebenen (statischen) erhaltenen Erscheinungen.

Wo die Ursache der divergierenden Resultate dieser Methoden zu suchen ist, kann wohl noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Von dem Nernstschen Gesichtspunkte aus muß es notwendig etwas Befremdendes an sich haben, daß das dynamische Gleichgewicht der positiven Ionen nicht ebenso gut bei einer einzelnen Elektrode, wie in einem Element das Elektrodenpotential bestimmt. Entweder muß man bei der statischen Methode einen genügenden Grund für die Passivität finden, oder es wird zweifelhaft, ob wirklich eine spontane Abgabe positiver Ionen die primäre Ursache der Auflösung der Metalle ist. Ich meine, es muß uns über diese Fragen vor allem die Bestimmung der relativen Lagen der Kurven (3) und (4) bei den verschiedenen Metallen einen Aufschluß geben können.

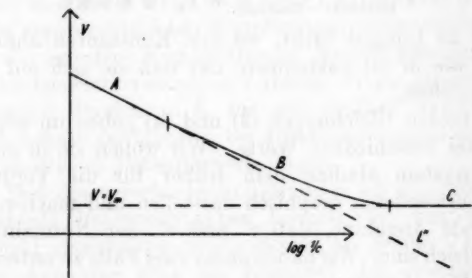


Fig. 9.

B. Ein zweiter Fall tritt ein, wenn die Metallionen der Elektrode in der Lösung nicht zugegen sind. Es ist dann $c' = 0$ und es gibt die Gleichung (3) $V = \infty$. Der mögliche Bereich der Gleichgewichtspotentiale ist somit nur nach unten begrenzt, und zwar durch die Linie:

$$V = V_{\infty}'' + k'' \log c'' \quad (L'' \text{ Fig. 9}).$$

Ist die Lösung stark positiv gegenüber der Elektrode, wird aber die Auflösungsgeschwindigkeit der positiven Ionen

herabgesetzt, und schon bei mäßigem V ist sie praktisch gleich Null zu setzen. Ragt die Linie L'' in diesem Gebiete herauf, werden die negativen Ionen allein für das Potential maßgebend und die wirkliche Kurve schmiegt sich an diese Linie an; wir nennen sie dann eine A -Kurve. Bei kleinerem V wird die Einwirkung der positiven Ionen beträchtlich, es wird eine B -Kurve erhalten, bis endlich die Auflösung der positiven Ionen eine nicht unterschreitbare Grenze bestimmt; es nähert sich V einem konstanten Wert V_m , die Kurve wird zu einer Linie parallel der Abszissenachse (C -Kurve).

Diese Darstellung gibt eine Erklärung der Erscheinungen des sechsten Abschnitts, nur scheint die gemachte Annahme über die Proportionalität zwischen Salzkonzentration und der Konzentration der negativen Ionen besonders bei den KCN- und KJ-Lösungen bei weitem nicht erfüllt zu sein. So können wir die Kurven, die z. B. mit K_2SO_4 -, KNO_3 - und NaF-Lösungen bei allen Konzentrationen und bei allen untersuchten Metallen, mit KCN-Lösungen bei Pb, Sb und Bi erhalten werden, als C -Kurven auffassen. Kurven des Typus B geben uns in Verbindung mit mehreren Metallen die konzentrierteren Lösungen von KCl, KBr, KJ und KCN. Vielleicht ist die Cu/KCN-Kurve, die bei größeren Konzentrationen besonders gut reproduzierbar ist, zum Typus A zu rechnen.

Am Ende des vorigen Abschnitts (Bemerk. 9) wurde darauf hingewiesen, daß Lösungen der Sulfate und Nitrates von Kupfer und Zink gegenüber Elektroden der entsprechenden Metalle kleinere relative Potentialwerte annehmen, als die Lösungen der Alkalisalze, und weiter wissen wir, daß die Elektrodenpotentiale bei den erstgenannten die charakteristische Gleichung (4) satisfizieren, während sie z. B. bei Lösungen von K_2SO_4 und KNO_3 für alle Konzentrationen gleich groß sind. Dieses ist nach der besprochenen Erklärungsweise dahin zu deuten, daß die Metalloberflächen, wenn die entsprechenden Metallionen in der Lösung vorhanden sind, einer Umwandlung ausgesetzt werden und dadurch gegen die Abgabe positiver Ionen eine so große Passivität erhalten, daß die Sulfat- oder Nitrationenvorgänge zur Geltung kommen können.

Äußere Umstände haben es nötig gemacht, die Untersuchung vorläufig auf die mitgeteilten Messungen zu be-

schränken, obgleich mehrere naheliegende Verwendungen der Methode noch nicht geprüft sind.

Die Untersuchung ist an dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Trondhjem ausgeführt.

Es ist mir ein besonderes Vergnügen, dem Direktor des Instituts, Hrn. Prof. S. Saeland, für sein unterstützendes Interesse und die freundliche Bereitwilligkeit, mit der er mir die nötigen Mittel zur Verfügung gestellt hat, meine größte Dankbarkeit auszusprechen.

Trondhjem, Juli 1913.

(Eingegangen 30. August 1913.)

eine
komm
inhon
gesan
Volun
Poten

(1)

ment
Späte
ander
der T
vollk
im W
es n
durch
Teilc
entsc
Unter
- 1
Ände
Schic
gleich

(2)

An

6. *Untersuchungen am Tyndallphänomen;*
von E. Wilke u. H. Handovsky.

In dem Jahre 1871 hat Strutt (Lord Rayleigh)¹⁾ eine Theorie, das Tyndallphänomen betreffend, aufgestellt. Er kommt zu dem Resultat, daß die von einem Lichtkegel in einem inhomogenen Medium normal zur Bestrahlungsrichtung ausgesandte Lichtintensität proportional ist dem Quadrat des Volumens eines Teilchens und verkehrt proportional der vierten Potenz der Lichtwellenlänge.

$$(1) \quad J = \varphi \left(\frac{v^3}{\lambda^4} \right).$$

Dieses Gesetz ist von verschiedenen Forschern experimentell untersucht und in erster Annäherung bestätigt worden. Später hat Rayleigh die Theorie erweitert, indem er unter anderem auch die Brechungsexponenten der Flüssigkeit und der Teilchen in Rechnung zog. Doch auch nach dieser Vervollkommnung standen die gefundenen Zahlenwerte immerhin im Widerspruch mit der Theorie. Für die Kolloidchemie wäre es nun von der größten Bedeutung, wenn es möglich wäre, durch eine einfache optische, z. B. photometrische Messung die Teilchengröße zu bestimmen. In diesem Sinne haben wir uns entschlossen, das Tyndallphänomen in Lösungen einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Die erste Frage, die wir uns stellten, war die nach der Änderung der Lichtintensität mit der Dicke der bestrahlten Schicht. Wie leicht einzusehen ist, wird die Intensität J gleich sein

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} J &= J_0 \int_0^x e^{-\omega x} dx \\ &= \frac{J_0}{\omega} (1 - e^{-\omega x}). \end{aligned} \right.$$

1) Phil. Mag. 4. p. 41, 107, 274, 447. 1871.

Hierin bedeutet J die am Photometer abgelesene Intensität, J_0 jene Intensität, welche eine Schicht von 1 mm Dicke aussenden würde, wenn keine Absorption eintreten würde, ω ist der Schwächungsexponent und x die Schichtdicke in Millimetern gerechnet.

Zur Berechnung von J_0 und ω dienen zwei Ablesungen bei verschiedenen Schichtdicken; man erhält durch Division derselben

$$(3) \quad \frac{J}{J_1} = \frac{(1 - e^{-\omega x})}{(1 - e^{-\omega x_1})}.$$

Wählt man nun zwei Werte von x , welche sich wie 1 zu 2 verhalten, dann erhält man

$$(4) \quad e^{-\omega} = \frac{J_1}{2J} \pm \sqrt{\left(\frac{J_1}{2J}\right)^2 - \frac{J_1 - J}{J}}$$

$$(5) \quad = \frac{J_1 - J}{J}.$$

Wir haben nun mit Hilfe eines einfachen, selbst konstruierten Apparates, welchen wir nun näher beschreiben wollen, das Gesetz nachgeprüft und eine weitgehende Bestätigung gefunden.

Versuchsanordnung.

Um von den temporären Schwankungen der Lichtquelle wenigstens einigermaßen unabhängig zu sein, war der Apparat

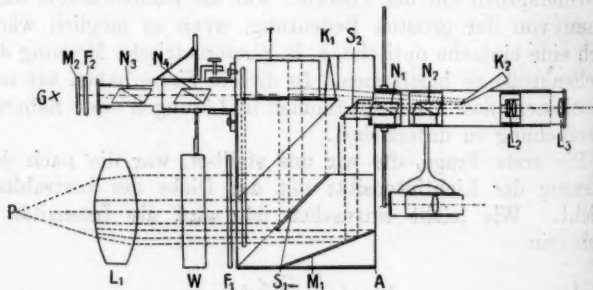


Fig. 1.

derart eingerichtet, daß das Licht einer starken Projektionslampe direkt mit dem Licht des Tyndallkegels verglichen wurde. Fig. 1 veranschaulicht die Konstruktion des Apparates und die

übrige Versuchsanordnung. Das von einer starken Bogenlampe P kommende Licht wurde durch die Linse L_1 annähernd parallel gemacht, fiel dann durch das Wärmefilter W und durch das Lichtfilter F einerseits auf einen totalreflektierenden Spiegel S , andererseits auf eine weiße Mattplatte M_1 . Der Spiegel S_1 reflektierte das Licht in den Glastrog T , welcher die zu untersuchenden Substanzen enthielt. Der Teil des Lichtes, welcher auf die Mattplatte M_1 fiel, wurde diffus reflektiert und von dem Spiegel S_2 weitergegeben, passierte dann die beiden Nicolschen Prismen N_1 und N_2 und gelangte dann durch die Linsen L_2 und L_3 in das Auge des Beobachters. Das aus dem Trog kommende Tyndall-Licht gelangt ebenfalls durch die beiden Keilprismen K_1 und K_2 in das Auge. Das Prisma K_2 dient dazu, das Lichtbild des Tyndallkegels dem Licht, welches aus den beiden Nicols kommt, zum Vergleichen zu nähern. An der anderen Seite des Troges ist nochmals ein Photometerkopf mit zwei Nicols N_3 und N_4 angebracht, welche wir bei einigen Versuchen, die wir später noch besprechen werden, benötigten. Zur Herstellung verschieden dicker leuchtender Schichten von bekannter Abmessung wurden unter den Trog T Blenden gelegt, welche bestimmte Dimensionen hatten. Wir hatten zehn Blenden, von welchen die nächstgrößere immer um 3 mm weiter war. Bei unseren Versuchen kamen hauptsächlich Gelatinesol und Gel, Dextrinlösung und Kieselsäuresol in Verwendung, da diese Substanzen einerseits ein gutes Tyndallphänomen zeigen und leicht zu handhaben und andererseits wenig gefärbt sind. Die Dextrinlösungen wurden zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht. Immerhin stellten sich große Schwierigkeiten ein in bezug auf die Wahl der Farbfilter. Da aber unsere gesamte Apparatur doch nur sehr primitiv war, haben wir es gar nicht versucht, in dieser Richtung eine Vervollkommnung anzustreben, sondern wir geben unsere ersten orientierenden Zahlen, in der Hoffnung, gelegentlich, wenn uns ein geeignetes Spektralphotometer zur Verfügung stehen wird, exakte Messungen machen zu können. Wir begnügten uns der Hauptsache nach mit der Anwendung gefärbter Gläser, und zwar diente zur Herstellung blauen Lichtes gewöhnliches Kobaltglas und zu der des roten Rubinglas.

Wenn auch bei einer Exponentialfunktion die Konstanten relativ unempfindlich sind, so ist es doch in Anbetracht unserer

einfachen Hilfsmittel eine sehr gute Übereinstimmung, welche wir erhalten haben.

Wir geben nun zuerst einige Tabellen, welche dies illustrieren sollen.

Tabelle I.
10 Proz. Gelatine. Blaues Licht.

Blenden- weite $x =$	J	ω	J_0
6 mm	0,197	0,1240	0,0480
9 "	0,257	0,1242	0,0476
12 "	0,292	0,1216	0,0469
15 "	0,317	—	0,0467
18 "	0,341	—	0,0475
21 "	0,360	—	0,0482
24 "	0,379	—	0,0492

Tabelle II.
10 Proz. Gelatine. Rotes Licht.

Blenden- weite $x =$	J	ω	J_0
6 mm	0,118	0,129	0,028
9 "	0,144	0,129	0,027
12 "	0,160	0,131	0,026
15 "	0,174	—	0,026
18 "	0,184	—	0,027
21 "	0,193	—	0,027
24 "	0,193	—	0,026

Tabelle III.
10 Proz. Dextrin entfärbt. Blaues Licht.

Blenden- weite $x =$	J	ω	J_0
3 mm	0,039	0,209	0,0176
6 "	0,060	0,207	0,0176
9 "	0,072	—	0,0176
12 "	0,077	—	0,0176

Zunächst ist aus diesen Zahlen zu entnehmen, daß innerhalb des Tyndallkegels eine sehr starke Lichtschwächung auf-

tritt, welche für rotes Licht größer ist als für blaues, also sich gerade umgekehrt verhält, wie der Absorptionskoeffizient im Sinne des Lambertischen Gesetzes. Die Größe J_0 , welche ja nichts anderes ist als ein Maß für die relative Lichtintensität eines einzelnen Kolloidteilchens, wird somit zuungunsten des Rayleighschen Gesetzes verschoben.

Tabelle IV.

Konz. der Gelatine	Blaues Licht			Gelbes Licht			Rotes Licht		
	Absorp- tionskoeff. d. nicht- leuchtend. Gelatine β	Absorp- tionskoeff. d. leuch- tend. Gelatine ω	J_0	Absorp- tionskoeff. d. nicht- leuchtend. Gelatine β	Absorp- tionskoeff. d. leuch- tend. Gelatine ω	J_0	Absorp- tionskoeff. d. nicht- leuchtend. Gelatine β	Absorp- tionskoeff. d. leuch- tend. Gelatine ω	J_0
10%	0,0017	0,123	0,047	—	—	—	< 0,001	0,129	0,027
20%	0,0038	0,184	0,072 ₆	0,0084	0,237	0,049	0,0026	0,214	0,042 ₆

Tabelle V.

10 Proz. Dextrin entfärbt.

Schwä- chungs- exponent im nicht beleucht. Kolloid β	Blaues Licht			Gelbes Licht			Rotes Licht		
	Schwä- chungs- exponent im Kolloid ω	Schwä- chungs- exponent im nicht beleucht. Kolloid β	J_0	Schwä- chungs- exponent im Kolloid ω	Schwä- chungs- exponent im nicht beleucht. Kolloid β	J_0	Schwä- chungs- exponent im Kolloid ω	Schwä- chungs- exponent im nicht beleucht. Kolloid β	J_0
0,0016	0,208	0,0176	< 0,001	0,278	0,0164	< 0,001	0,212	0,0135	

Tabelle VI.

10 Proz. Dextrin gefärbt.

Blaues Licht			Rotes Licht		
Schwächungsexponent im nicht beleuchteten Kolloid β	Schwächungsexponent im beleuchteten Kolloid ω	J_0	Schwächungsexponent im nicht beleuchteten Kolloid β	Schwächungsexponent im beleuchteten Kolloid ω	J_0
—	0,165	0,0351	—	0,201	0,0251

Tabelle VII.

Kieselsäure.

Blaues Licht			Rotes Licht		
Schwächungsexponent im nicht beleuchteten Kolloid β	Schwächungsexponent im beleuchteten Kolloid ω	J_0	Schwächungsexponent im nicht beleuchteten Kolloid β	Schwächungsexponent im beleuchteten Kolloid ω	J_0
0,0084	0,170	0,0810	< 0,001	0,230	0,0561

Tab. IV gibt ein angenähertes Bild über die Änderungen der Lichtschwächung und der Punktintensität mit der Konzentration. Tabb. V, VI und VII hingegen zeigen, daß beide Größen in weitem Maße von der Natur des Stoffes abhängig sind.

Man kann sagen, daß im allgemeinen die Lichtschwächung um so größer ist, je kleiner der Wert J_0 ist, doch wird sie weitgehend von Stoffkonstanten abhängig sein. Das Maximum im gelben Licht, wie wir es an Gelatine und an Dextrinlösungen beobachtet haben, läßt vermuten, daß bei einer genauen spektralphotometrischen Untersuchung sich vielleicht selektive Eigenschaften werden nachweisen lassen. Der Schwächungsexponent ω in einem Tyndallschen Lichtkegel würde etwa in folgender Weise von der aufgestrahlten Lichtintensität J , und der abgelenkten Intensität J_i für eine bestimmte Lichtart abhängen:

$$(6) \quad \omega = f\left(\frac{J}{J_i} K + \beta\right).$$

Darin ist f eine unbekannte Funktion, K eine von der Natur der Substanz abhängige Konstante und β der normale Absorptionsexponent.

Um β zu bestimmen, wurden bei konstanter Blendenweite die Schichtdicken der unbeleuchteten Substanz variiert und die zugehörigen Intensitäten gemessen. Diese so erhaltenen Werte von β haben meist den 20. bis 80. und geringeren Teil des Wertes von ω , liegen also ein bis zwei Größenordnungen tiefer. K kann für eine bestimmte Wellenlänge nur noch von chemischen Eigenschaften abhängen. Wenn nun K wirklich selektive Eigenschaften haben sollte, d. h. wenn für eine ganz bestimmte Substanz und eine bestimmte Wellenlänge ein bestimmter Wert entspricht oder sich sprungweise ändert, ähnlich wie bei den Spektren der Gase, dann wäre es nicht unmöglich, in einer Lösung zwei oder mehrere bekannte Kolloide nebeneinander zu erkennen, was für die Kolloidchemie von nicht geringem Nutzen sein könnte. Darüber aber können nur sehr genaue spektrophotometrische Messungen Klarheit verschaffen, und wir hoffen, daß wir darüber bald mehr berichten können.

Um die Abhängigkeit von ω von J_t weiter nachzuprüfen, wurde folgendermaßen verfahren: Das von einer Glühlampe G kommende Licht fiel auf ein transparentes Papier M_2 , passierte dann das Filter F_2 , das System zweier Nicols N_3 und N_4 und den Tyndallstreifen in der Beobachtungsrichtung und gelangte so ebenfalls in das Auge. Das Nicol N_3 war mit einer Kreisteilung versehen und konnte gegen das bei N_4 in bekanntem Maße gedreht werden. Dadurch war es möglich, die in den Tyndallstreifen eintretende Lichtintensität in bekannter Weise zu variieren. Es wurde nun einmal die Intensität der separaten Lichtquelle allein, also ohne daß von unten her die Substanz belichtet wurde, gemessen, das anderemal das Tyndall-Licht allein ohne das Licht der separaten Lichtquelle und schließlich die Intensität der beiden übereinander gelagerten Lichter.

Wenn keine besondere Lichtschwächung eintreten würde, dann müßte dieses letztere Licht eine Intensität besitzen, welche gleich der Summe der beiden Einzelintensitäten ist. Die Tab. VIII lehrt aber, daß dies durchaus nicht der Fall ist, sondern daß die gemessenen Werte weit hinter den berechneten zurückbleiben. Man kann ferner sehen, daß der Unterschied der beiden Werte, des beobachteten und des berechneten, um so größer ist, je kleiner die Intensität des den Tyndallstreifen durchquerenden Lichtes und je größer die Dicke des letzteren ist. Die Zahl 0,590 in der letzten Kolumne scheint

Tabelle VIII.

20 Proz. Dextrin entfärbt.

Art des Lichtes	Dicke der beleuchteten Schichte	J	Summe beider Lichtintensitäten	
			berechnet	beobachtet
Konstante Lichtquelle }	40 mm	0,478	—	—
Tyndall-Licht	12 „	0,150	0,628	0,449
„	24 „	0,191	0,669	0,447
Konstante Lichtquelle }	40 mm	0,616	—	—
Tyndall-Licht	12 „	0,047	0,663	0,590
„	24 „	0,065	0,681	0,620

zu klein zu sein. Die relativen Schwankungen der Projektionslampe gegen die Glühlampe einerseits und die geringe Empfindlichkeit des Auges bei den immerhin schon hohen Lichtstärken dürften Schuld daran haben.

Es bleiben nun noch einige Versuche zu besprechen, welche den Einfluß der Lage der Polarisationssebene auf die Lichtschwächung und die Beeinflussung zweier Lichter von verschiedener Wellenlänge aufeinander anlangen.

Der gesamte Photometerkopf war bei N_4 drehbar, ohne daß die Lage der beiden Nicols N_3 und N_4 gegeneinander gestellt wurde. So konnte die Polarisationssebene des separaten Lichtbündels einmal parallel, das andere Mal normal zu der des Tyndall-Lichtes gestellt werden. Wenn überhaupt ein Einfluß beobachtet wurde, so war derselbe sehr klein und kann leicht aus Ungenauigkeiten entstanden sein. Ebenso konnte keine namhafte Änderung der Lichtstärke nachgewiesen werden, wenn man die Intensität des durch die unbestrahlte Substanz tretenden Lichtbündels maß und dann die Substanz mit andersfarbigem Licht bestrahlte. Die abnorme Schwächung tritt also nur dann ein, wenn das Licht der Bestrahlung dieselbe Wellenlänge hat, wie das quer zu derselben hindurchgesandte. Diese letzteren Versuche sollen nochmals in exakter Weise wiederholt werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein einfacher Apparat beschrieben, welcher es gestattet, die Intensitäten des Tyndall-Lichtes bei verschiedener Dicke der strahlenden Schicht zu messen.

2. Es wurde gezeigt, daß die Lichtschwächung innerhalb eines Tyndallstreifens nach einem abnorm starken Exponentialgesetz verläuft.

3. Der Schwächungsexponent ω ist abhängig von dem Verhältnis der beiden Intensitäten, der des aufgestrahlten zu der des quer hindurchgehenden Lichtes.

4. Der Schwächungsexponent ist abhängig von chemischen Eigenschaften der bestrahlten Substanz.

5. Ein Einfluß der Lage der Polarisationssebene des quer durchstrahlenden Lichtes ist nicht mit Sicherheit beobachtet worden.

6. Ein Einfluß zweier Lichter von verschiedener Wellenlänge aufeinander ist nicht beobachtet worden.

(Eingegangen 25. August 1913)

**7. Versuch einer Anwendung
der Quantenhypothese auf die elektrische
Entladung von heißen Körpern;
von William Wilson.**

Die von Hrn. Planck zur Ableitung der Strahlungsformel eingeführte Quantentheorie hat auch jedenfalls in vielen anderen Richtungen eine fundamentale Bedeutung. In neuerer Zeit ist z. B. Hughes¹⁾ zur Ansicht gekommen, daß die Energie der von ultraviolettem Lichte freigemachten Elektronen gleich ist dem Produkte $h\nu$, wo h eine der Planckschen Konstante sehr naheliegende Konstante ist, und ν die Schwingungszahl des Lichtes bedeutet. Auch sind die Herren O. W. Richardson und Compton²⁾ zu ähnlichen Schlüssen gekommen. Ferner haben die Herren Barkla und Martyn³⁾ für die Wellenlänge der von ihnen benützten Röntgenstrahlen einen Wert gefunden, welcher demjenigen sehr nahe liegt, den man aus der Gleichung

$$(1) \quad \frac{1}{2} m v^2 = h \nu$$

erhält, wenn man für m und v resp. die Masse und Geschwindigkeit der Elektronen einsetzt, die emittiert werden, wenn solche Röntgenstrahlen von einem Metalle absorbiert werden, und wenn man ferner für h den von Hrn. Planck gegebenen Wert $6,4 \cdot 10^{-27}$ Erg.-Sek. einsetzt. Auch Hr. J. W. Nicholson⁴⁾ hat die Quantenhypothese in seinen wertvollen Untersuchungen über die Sonnenkorona mit ausgezeichnetem Erfolge gebraucht. Er ist der Meinung, daß das Hinaustreiben eines Elektrons aus dem Atome mit einer diskontinuierlichen Änderung der Winkelbewegungsgröße des Atoms begleitet wird.

1) A. L. Hughes, Phil. Trans. 212 (A). p. 205. 1912.

2) O. W. Richardson und K. Compton, Phil. Mag. 24. p. 576. 1912.

3) C. G. Barkla u. G. H. Martyn, Proc. Phys. Soc. of London 25. p. 214. 1913. Die in Gleichung (1) ausgedrückte Annahme ist schon von Hrn. A. Einstein (Ann. d. Phys. 17. p. 145. 1905 u. 20. p. 199. 1906) für lichtelektrische Elektronen ausgesprochen und dieselbe Annahme für Röntgenstrahlen ist von Hrn. W. Wien (Göttinger Nachr. 5. p. 598. 1907) gemacht worden.

4) J. W. Nicholson, Monthly Notices of R. A. S. Juni 1912.

In der gegenwärtigen Arbeit wird der Versuch gemacht, die Plancksche Hypothese der diskontinuierlichen Energieemission auf die elektrische Entladung von heißen Körpern anzuwenden. Wir nehmen an, der heiße Körper (z. B. Platin) befinde sich in einem Felde schwarzer Strahlung, und zwar wollen wir dabei von folgenden Hypothesen Gebrauch machen: Erstens werden die diskontinuierlichen Emissionen durch das Hinaustreiben eines Elektrons aus dem Resonator bzw. Atome vermittelt; zweitens ist die Energie eines solchen Elektrons im Augenblicke der Emission gleich einem ganzen Vielfachen von $h\nu$, wobei unter h die bekannte Plancksche Konstante, und unter ν die Schwingungszahl des Resonators zu verstehen ist. Schließlich nehmen wir an, daß die Energie dieser Elektronen der Strahlungsenergie von der Schwingungszahl ν bei der Absorption der Elektronen übertragen wird.¹⁾

Es wird zweckmäßig sein, zwei Größen \mathfrak{R} , und \mathfrak{P} , zu definieren. Unter \mathfrak{R} , verstehen wir die spezifische Strahlungsintensität.²⁾ Die unpolarisierte Strahlungsenergie im Schwingungsintervalle $\nu - \nu + d\nu$, welche in der Zeit dt durch das im heißen Körper befindliche Flächenelement $d\sigma$ in der Richtung des Kegels $d\Omega$ hindurchgestrahlt wird, ist gleich:

$$(2) \quad 2 dt d\sigma \cos \vartheta d\Omega \mathfrak{R}, d\nu,$$

wo ϑ den zwischen der Normale zum Flächenelement $d\sigma$ und der Achse des Elementarkegels $d\Omega$ enthaltenen Winkel, und $d\Omega$ den Öffnungswinkel des Kegels bezeichnet. Die zweite Größe \mathfrak{P} , definieren wir auf analoge Weise durch folgenden Ausdruck:

$$(3) \quad dt d\sigma \cos \vartheta d\Omega \mathfrak{P}, d\nu,$$

welche die Anzahl der Elektronen darstellt, die von Oszillatoren im Schwingungsintervalle $\nu - \nu + d\nu$ emittiert sind, und in der Zeit dt durch $d\sigma$ in der Richtung des Elementarkegels

1) In einer wichtigen Veröffentlichung von Hrn. M. Planck (Ber. d. K. Preuß. Akad. vom 3. April 1913) sind ähnliche Hypothesen zugrunde gelegt worden. In der Planckschen Arbeit ist aber angenommen worden, daß bei jeder Emission neben der Energie eines fortgeschleuderten Elektrons ein gewisser Betrag von elektromagnetischer Energie vom Oszillator emittiert wird.

2) Vgl. z. B. M. Planck, Vorl. über die Theorie der Wärmestrahlung, zweite Ausgabe.

$d\Omega$ hindurchfliegen. Die Größen $2\mathfrak{R}_\nu$ und \mathfrak{P}_ν haben also analoge Bedeutungen.

Nun ist bekanntlich bei stationärem Zustand die im Volumen v des betreffenden Mediums in der Zeit dt emittierte Strahlungsenergie im Intervalle $\nu - \nu + d\nu$ gleich:

$$(4) \quad dt v 8\pi \alpha_\nu \mathfrak{R}_\nu d\nu,$$

wo α_ν den Absorptionskoeffizienten der Strahlung bezeichnet. Einen entsprechenden Ausdruck erhält man für die im Volumen v emittierten Elektronen, nämlich:

$$(5) \quad dt v 4\pi \alpha'_\nu \mathfrak{P}_\nu d\nu.$$

Hierbei ist unter α'_ν der Absorptionskoeffizient der Elektronen zu verstehen.

Nun ist, wie schon oben gesagt, die Energie eines Elektrons im Augenblicke der Emission gleich $n h \nu$, wobei n eine ganze von einem Elektron zum anderen im allgemeinen verschiedene Zahl bezeichnet. Wenn wir den Mittelwert von n mit \bar{n} bezeichnen, so ergibt sich aus (5) für die im Volumen v während der Zeit dt emittierte Energie den Ausdruck:

$$(6) \quad dt v 4\pi \bar{n} h \nu \alpha'_\nu \mathfrak{P}_\nu d\nu$$

und demgemäß nach den oben eingeführten Hypothesen und mit Berücksichtigung von (4) erhalten wir folgende Beziehung zwischen \mathfrak{P}_ν und \mathfrak{R}_ν :

$$(7) \quad \mathfrak{P}_\nu = \frac{2\alpha \mathfrak{R}_\nu}{\alpha'_\nu \bar{n} h \nu}.$$

Es ist nun leicht, \bar{n} als Funktion von ν zu berechnen. Zu diesem Zwecke betrachten wir N Resonatoren von der Schwingungszahl ν und bezeichnen die Anzahl derjenigen Resonatoren, welche im n ten Gebiete liegen, deren Energie zwischen $(n-1)h\nu$ und $n h \nu$ liegt, mit X_n . Zunächst berechnen wir X_n . Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Resonator, dessen Energie gerade ein ganzes Vielfaches von $h\nu$ ist, eine Emission vollzieht, bezeichnen wir nach Planck mit η . Während der Zeit (welche wir τ nennen wollen), die ein Resonator nötig hat, um $h\nu$ Energieeinheiten zu absorbieren, werden alle X_n -Resonatoren ihre Energie mindestens bis $n h \nu$ vermehrt haben. Unter diesen werden $X_n \eta$ emittieren, so daß $X_n \eta$ Resonatoren aus dem n ten in das erste Gebiet, die übrigen in das $(n+1)$ te Gebiet eintreten. In das n te Gebiet treten $X_{n-1}(1-\eta)$ Reso-

natoren aus dem $(n-1)$ ten Gebiet ein. Da wir einen stationären Zustand voraussetzen, so muß

$$X_n = X_{(n-1)}(1 - \eta)$$

sein.

Daraus folgt unmittelbar:

$$(8) \quad X_n = X_1 (1 - \eta)^{n-1}.$$

Wir haben ferner:

$$N = \sum_1^{\infty} X_n,$$

also mit Berücksichtigung von (8):

$$X_1 = N\eta$$

und

$$(9) \quad X_n = N\eta(1 - \eta)^{n-1}.$$

Die während der Zeit τ von den N Resonatoren emittierte Energie E_τ ist gleich:

$$\sum_1^{\infty} X_n \eta n h \nu$$

und wenn wir die Definition von \bar{n} berücksichtigen, so erhalten wir ferner:

$$E_\tau = \bar{n} h \nu \sum_1^{\infty} X_n \eta.$$

Durch Gleichsetzen dieser beiden Ausdrücke für E_τ ergibt sich

$$\sum_1^{\infty} X_n \eta n h \nu = \bar{n} h \nu \sum_1^{\infty} X_n \eta,$$

woraus wir nach (9) erhalten:

$$(10) \quad \bar{n} = \frac{1}{\eta}.$$

Für die Wahrscheinlichkeit η einer Emission haben wir nach Planck:¹⁾

$$\eta = \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}},$$

wobei k die absolute Gaskonstante, berechnet für ein Molekül, und T die Temperatur der vorausgesetzten schwarzen Strahlung bedeutet. Schließlich ergibt sich nach (10)

$$(11) \quad \bar{n} = \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

1) M. Planck, l. c. Gleichungen (223), (264).

Wenn ν genügend groß ist, so wird \bar{n} nur wenig von Eins abweichen.

Setzen wir diesen Ausdruck für \bar{n} in (7) ein, und für \mathfrak{P} seinen aus der Strahlungsformel gegebenen Wert,¹⁾ so bekommen wir:

$$\mathfrak{P}_\nu = \frac{2\alpha_\nu n^2}{\alpha'_\nu c^2} \nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$

wobei unter n der Brechungsexponent des heißen Körpers und unter c die Lichtgeschwindigkeit im Äther zu verstehen ist. Wir setzen diesen Ausdruck für \mathfrak{P}_ν in (3) ein und erhalten für die durch einen Quadratzentimeter in der Sekunde hindurchfliegenden Elektronen, welche von Resonatoren bzw. Atomen im Schwingungsintervalle $\nu - \nu + d\nu$ emittiert werden:

$$dN = \frac{2\alpha_\nu n^2}{\alpha'_\nu c^2} \nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu \int_0^1 \int_0^1 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \cos \vartheta \sin \vartheta d\varphi d\vartheta d\sigma dt,$$

wobei $d\Omega$ durch $\sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta$ ersetzt worden ist. Nach Ausführung der Integration erhalten wir:

$$dN = \frac{2\pi\alpha_\nu n^2}{\alpha'_\nu c^2} \nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu$$

oder indem wir $h\nu$ durch ε ersetzen:

$$(13) \quad dN = \frac{2\pi\alpha_\nu n^2}{\alpha'_\nu c^2 h^2} \varepsilon^2 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon.$$

Bildet nun der in Rede stehende Quadratzentimeter einen Teil der Oberfläche des Körpers, so nehmen wir an, daß nur solche Elektronen den Körper verlassen können, deren Energie einen gewissen minimalen Wert w übersteigt. Um daher die Anzahl der in der Sekunde von einem Quadratzentimeter der Oberfläche kommenden Elektronen zu erhalten, müssen wir die Gleichung (13) zwischen den Grenzen w und ∞ integrieren. Hierbei ist angenommen worden, daß \bar{n} (Gleichung (10)) sehr wenig von Eins verschieden ist. Diese Annahme wird sich später rechtfertigen lassen. Auf diese Weise erhalten wir

$$(14) \quad N = \frac{2\pi}{h^2 c^2} \int_w^\infty \frac{\alpha_\nu n^2}{\alpha'_\nu} \varepsilon^2 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon.$$

1) Vgl. M. Planck, l. c. Gleichung (300).

Ohne zu wissen wie $\alpha, n^2/\alpha'$ von ν , d. h. von ϵ , abhängt, können wir die Integration nicht ausführen. Indes die Arbeiten von Hagen und Rubens¹⁾ machen es wahrscheinlich, daß die Größe α , für Platin innerhalb eines ziemlich beträchtlichen Spektralgebiets von der Wellenlänge, also von ϵ , fast unabhängig ist. Um eine Annäherung gewinnen zu können, wollen wir die Annahme machen, daß sich die Größe $\alpha, n^2/\alpha'$ innerhalb eines hinreichend großen Schwingungsintervalls nur sehr wenig mit der Schwingungszahl ändert. Wir bekommen sodann, wenn wir (14) integrieren, und unter K eine passend zu wählende Konstante verstehen, für die von einem Quadrat-zentimeter der Platinoberfläche in der Sekunde entweichende Elektrizitätsmenge:

$$(15) \quad Q = KT \left(1 + 2 \frac{k}{w} T + 2 \frac{k^2}{w^2} T^2 \right) e^{-\frac{w}{kT}}.$$

Diese Formel ist in der Tat sehr ähnlich der bekannten von Richardson²⁾, welche lautet:

$$(16) \quad Q = K^1 T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{w}{kT}}.$$

Die Größen w haben in beiden Formeln die gleiche Bedeutung, aber nicht genau denselben numerischen Wert, und es ist k in beiden Formeln die für ein Molekül berechnete Gaskonstante.

Die Formel (15) stellt die experimentellen Ergebnisse der Versuche Richardsons und H. A. Wilsons gut dar. Man findet leicht, daß der Term $2(k^2/w^2)T^2$ gegen Eins zu vernachlässigen ist, so daß die Formel in die folgende Gestalt gesetzt werden kann:

$$(17) \quad \frac{Q}{T \left(1 + 2 \frac{k}{w} T \right)} = K 10^{-\frac{R}{T}}.$$

Wir nehmen jetzt, indem wir einem Verfahren Richardsons³⁾ folgen, die Logarithmen beider Seiten dieser Gleichung, und erhalten so:

$$\log \frac{Q}{T \left(1 + 2 \frac{w}{k} T \right)} = \log K - \frac{R}{T}$$

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 447. 1902.

2) O. W. Richardson, Phil. Trans., 201 (A). p. 497. 1903.

3) O. W. Richardson, l. c.

oder, wenn wir für

$$\log \frac{Q}{T \left(1 + 2 \frac{k}{w} T \right)}$$

$\frac{1}{T}$ und $\log K$ resp. ψ , φ und M einzusetzen,

$$(18) \quad \psi = M - R\varphi.$$

Eine ganz analoge Gleichung, nämlich

$$(19) \quad \psi_1 = M_1 - R_1\varphi$$

erhält man aus Gleichung (16).

Tabelle I.

Temperatur in Grad Celsius	$\psi + 12$	$\psi_1 + 12$	$10^4 \varphi$
1323	3,374	5,044	6,266
1298	3,191	4,817	6,365
1269	2,935	4,556	6,485
1243	2,726	4,343	6,596
1224	2,660	4,274	6,680
1190	2,286	3,894	6,835
1170	2,089	3,694	6,931
1146	1,825	3,426	7,047
1105	1,322	2,916	7,257
1058	0,770	2,356	7,513
1031	0,263	1,844	7,669

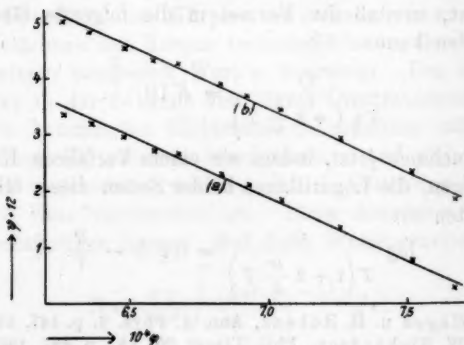


Fig. 1.

Die aus Versuchen Richardsons¹⁾ berechneten Werte von ψ , ψ_1 und φ sind in der Tabelle I gegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Die Punkte (a) beziehen sich auf Gleichung (18), die Punkte (b) auf Gleichung (19). Man sieht, daß in beiden Fällen die Punkte sehr gut auf geraden Linien fallen und daß in der Tat die Formel (15) die experimentellen Ergebnisse ebensogut als die Richardsonsche Formel darstellt. Der aus Fig. 1 (a) gegebene Wert von R beträgt 22 600, woraus sich w zu $6,9 \cdot 10^{-12}$ Erg berechnet.

Die Energie aller Elektronen, welche die Metalloberfläche verlassen, wird also mindestens diese Größe erreichen, und wenn wir diesen Wert für $h\nu$ in Gleichung (11) einsetzen, finden wir, daß in der Tat \bar{n} für solche Elektronen sehr nahe Eins ist.

Die ersten drei Kolonnen der Tabelle II sind aus einer Arbeit H. A. Wilsons²⁾ entnommen worden.

Tabelle II.

Temperatur in Grad Celsius	Beobachtete Entladung in Amp. pro cm ²	Berechnete Entladung nach Richardsons Formel	Berechnete Entladung nach Formel (15)
1375	$1,57 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-8}$	$1,57 \cdot 10^{-8}$
1408,5	$3,43 \cdot 10^{-8}$	$3,33 \cdot 10^{-8}$	$3,46 \cdot 10^{-8}$
1442	$7,46 \cdot 10^{-8}$	$7,18 \cdot 10^{-8}$	$7,41 \cdot 10^{-8}$
1476	$15,2 \cdot 10^{-8}$	$15,3 \cdot 10^{-8}$	$15,57 \cdot 10^{-8}$
1510,5	$32,3 \cdot 10^{-8}$	$31,8 \cdot 10^{-8}$	$32,18 \cdot 10^{-8}$
1545	$63,8 \cdot 10^{-8}$	$64,5 \cdot 10^{-8}$	$64,7 \cdot 10^{-8}$
1580	$128 \cdot 10^{-8}$	$128,5 \cdot 10^{-8}$	$128 \cdot 10^{-8}$

Seine Versuche wurden an einem mit Salpetersäure behandelten Platindraht ausgeführt. Die vierte Kolonne enthält die nach Formel (15) berechnete Entladung. Die Konstanten K und w wurden aus den extremen Werten der Entladung berechnet, d. h. aus $1,57 \cdot 10^{-8}$ bei 1375° C. und aus $128 \cdot 10^{-8}$ bei 1580° C. Der dabei benutzte Wert R (vgl. Gleichung (17)) betrug 27 690, woraus sich w zu $8,5 \cdot 10^{-12}$ Erg berechnet.

1) O. W. Richardson, l. c.

2) H. A. Wilson, Phil. Trans. (A). 202. p. 258. 1904.

Man sieht, daß Formel (15) die Wilsonsche Beobachtungen etwas besser darstellt als die Richardsonsche Formel.

Das Vorangehende mag auf folgende Weise kurz zusammengefaßt werden:

1. Eine Theorie der elektrischen Entladung von heißen Körpern ist versucht worden, deren Grundlage in der Planckschen Quantenhypothese liegt. Die dabei abgeleitete Formel stellt die experimentellen Resultate mindestens ebensogut dar als die bisher gebrauchte Formel von Richardson.

2. Die Theorie bringt das Phänomen der elektrischen Entladung von heißen Körpern in Zusammenhang mit anderen Phänomenen, z. B. der durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen und mit ultravioletem Lichte verursachten Entladungen, welche bisher als wesentlich verschieden von dem Phänomen der Entladung von heißen Körpern angesehen worden sind.

London, Wheatstone Laboratory, King's College,
15. August 1913.

(Eingegangen 24. August 1913.)

8. Z

H

Berich
stanter
Anordn
sehr k
Enden
inhalts
großer

D

tion*)
ganzen
Fehler
Abwei
beding
rator

4 mm

D

Größe
Diese
flächen
baum
mehr
breiter
Enden
Heizun

1)

2)

spez. p

3)

4)

5)

8. Zur Kritik der Strahlungsmessungen. III;¹⁾ von Walther Gerlach.

Hr. W. W. Coblentz weist in einem zusammenfassenden Bericht²⁾ über die neueren Bestimmungen der Strahlungskonstanten auf einen seiner Ansicht nach unsicheren Punkt meiner Anordnung³⁾ hin: er hält die bestrahlte Fläche des Streifens für sehr klein, so daß die Fehler durch Wärmeableitung an den Enden sowie die Schwierigkeit der Bestimmung des Flächeninhalts viel größer als bei Verwendung eines Bolometers mit großer Oberfläche sind.

Der zweitgenannte Punkt ist in meiner ersten Publikation⁴⁾ behandelt: durch die Unsicherheit der Messung des ganzen Streifens kann die Flächenmessung einen maximalen Fehler von 0,3—0,5 Proz. haben, hierdurch sind die größeren Abweichungen untereinander bei der Versuchsreihe der Tab. VIII bedingt. Im übrigen gestattet aber ein Zeisscher Komparator bei richtiger Justierung einen guten Silberspalt von 3 bis 4 mm Breite auf 0,1 Proz. genau zu messen.

Der Fehler durch Wärmeableitung ist nicht durch die Größe der Fläche, sondern die Länge der Streifen bedingt. Diese betrug bei meiner Anordnung zwischen zwei Auflageflächen 2,7—3,0 cm bei einer Breite von 3—4 mm. Kurlbaums und Valentiners Bolometer bestehen zwar aus mehreren, aber ebenfalls je 3 cm langen und 2 resp. 4 mm breiten Streifen.⁵⁾ Ein Fehler durch Wärmeableitung an den Enden, bedingt durch verschiedenartiges Temperaturgefälle bei Heizung und Strahlung nahe den Auflageflächen, wäre also

1) Vgl. Ann. d. Phys. 40. p. 701. 1913; 41. p. 99. 1913.

2) W. W. Coblentz, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 10. p. 340. 1913. spez. p. 345—346.

3) W. Gerlach, Ann. d. Phys. 38. p. 1 im folg. l. c.

4) l. c. p. 7 u. 15, 16.

5) z. B. F. Kurlbaum, Wied. Ann. 65. p. 746. 1898.

bei der genannten Bolometeranordnung von gleicher Größe wie bei meiner. Einen Vorzug aus diesem Grunde verdient demnach die Bolometeranordnung im Gegensatz zu Coblentz' Bemerkung nicht.

Wenn auch frühere Messungen mit schmälere und breiteren Streifen bei 3 und 2 cm Länge¹⁾ keine Differenz größer als die Beobachtungsfehler zeigten, so habe ich dennoch zur Ergänzung meiner früheren Versuche über Abblendung der Länge der Streifen²⁾ einige Messungen mit zwei Thermosäulen mit langem und sehr kurzem Streifen angestellt, über die im folgenden berichtet werden soll.

Anordnung: Als erste Thermosäule diente die zu den absoluten Messungen der Strahlungskonstanten und der Hefnerlampe³⁾ benutzte große Thermosäule mit 45 Elementen und Manganinstreif No. X von 27 mm Länge. Als zweite Thermosäule stellte ich mir eine der ersten vollkommen gleichkonstruierte von 10 Elementen her, mit einem Manganinstreif von nur 8 mm Länge. Beide Streifen waren aus demselben ca. $7\ \mu$ dicken Blech geschnitten und seinerzeit zusammen plattiert, also von möglichst gleichmäßiger Beschaffenheit. Mit beiden Thermosäulen wurde gegen eine Klappe die Strahlung einer Metallfadenlampe gemessen, die auf einem Schlitten mit Anschlägen stets in dieselbe Stellung vor den beiden Thermosäulen gebracht werden konnte. Zum Variieren der Strahlungsintensität war der Lampe ein Widerstand vor- und ein Voltmeter parallel geschaltet.

Strahlungs- und Strommessung sowie Berechnung der Versuche wurden in gleicher Weise wie früher ausgeführt.⁴⁾ Der Widerstand der Streifen wurde nach jeder Strommessung aus der Kompensation der Spannung an ihren Enden bei bekannter Belastung, der Strom aus der Kompensation an einem Normalohm berechnet.⁴⁾ Diese Methode ermöglichte auch für den Widerstand des kleinen Streifens von

$$w = 0,0537\ \Omega$$

1) l. c. Tab. VI u. VIII. p. 22—25.

2) l. c. p. 14, 15. Fig. 4.

3) W. Gerlach, Phys. Zeitschr. 14. p. 577. 1913.

4) Es muß der Kürze wegen auf l. c. u. Phys. Zeitschr. 14. p. 577. 1913 verwiesen werden.

eine Genauigkeit von wenigen Einheiten der fünften Dezimale.
Der Widerstand des großen Streifens

$$w = 0,1142 \, \Omega$$

hatte sich gegen früher nicht geändert. Die bestrahlten Flächen waren aus wiederholten Komparatormessungen der Breite des Silberspaltes und der ganzen Länge der bestrahlten Streifen gefunden zu

große Thermosäule: 86,37 mm²

kleine Thermosäule: 28,56 mm²

die Entfernung Thermosäule-Glühlampe war mittels eines Stichmaßes auf weniger als 0,1 Proz. genau bestimmt:

große Thermosäule: 639,3 mm

kleine Thermosäule: 632,8 mm

Resultate: Die folgende Tabelle gibt die Resultate einiger Messungen. Diese zeigen die Übereinstimmung der mit beiden Thermosäulen gewonnenen absoluten Strahlungswerte bei starker Strahlung (1—3) und schwacher Strahlung (4). Durch

Strahlungswerte in gr cal cm⁻² sec⁻¹

Nr.	I. gr. Thermosäule	II. kl. Thermosäule	Differenz II—I
1	0,991	0,991	0 Proz.
2	1,34	1,33	- 0,8 „
Anordnung neu aufgebaut:			
3	1,30	1,32	+ 1,5 „
4	0,234	0,235	+ 0,4 „

die früheren Abblendungsversuche war gezeigt worden, daß sich der Einfluß der Wärmeableitung durch die den Streifen tragenden Kupferhalter bei der benutzten Streifen Dicke auf 1,5 mm auf jeder Seite erstreckt. Eine Überschlagsrechnung läßt abschätzen, wie viel größer der eventuell noch vorhandene Fehler bei dem kleineren 8 mm-Streifen wäre als bei dem großen 27 mm-Streifen. Von 3 mm der ganzen Streifenlänge wird merklich Wärme abgeleitet, unbeeinflusst waren also bei den beiden Anordnungen 5 resp. 24 mm; ein Fehler müßte daher bei absoluten Messungen mit der kleinen Thermosäule rund fünfmal größer sein. Die gute Übereinstimmung zeigt demnach, daß die Temperaturverteilung bei Bestrahlung und bei elektrischer Heizung an den Enden des Streifens die gleiche

ist, und auch in diesem Punkte meiner Anordnung innerhalb der Versuchsgenauigkeit ein Fehler nicht zu finden ist.

Diese Untersuchung dürfte in gleicher Weise wie für meine Anordnung auch für die Kurlbaum-Valentinerschen Bolometer und das Ängströmsche Kompensationspyrheliometer in Betracht kommen. Die gute Übereinstimmung der von Ängström nach letzterer und von mir nach meiner Methode gewonnenen absoluten Strahlungswerte ist übrigens durch die Messung¹⁾ der Gesamtstrahlung der Hefnerlampe erwiesen.

Tübingen, Physik. Inst. d. Universität, im August 1913.

1) W. Gerlach, Phys. Zeitschr. 14. p. 577. 1913.

(Eingegangen 30. August 1913.)

des

Vale
unter
säule
zu d

tiner
nung
wiese
bare,
vekti
mögl

wärm
Ausse
folgen
schw
tausc
such
c) Ei
vor
wärm
klein

u. S.
tiner

**9. Über die Konstante
des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes;
von Walther Gerlach.**

In zwei Notizen legen die Herren Kurlbaum und Valentiner¹⁾ ihre Ansicht dar über die neuerdings von mir untersuchten Punkte ihrer Bolometer-²⁾ und meiner Thermosäulenmethode³⁾ zu absoluten Strahlungsmessungen.⁴⁾ Ich habe zu den einzelnen Punkten folgendes zu bemerken:

1. (Fehler der Anordnung betreffend.) Zu dem von Valentiner wiederholt ausgesprochenen Zweifel an meiner Anordnung kann ich nur nochmals wiederholen, daß, wie ich bewiesen habe, falsche Strahlung oder „nur schwer kontrollierbare, aber langsam sich vollziehende Einflüsse durch Konvektion und Leitung“ bei meiner Strahlungsanordnung nicht möglich sind.

(Erwärmung der Blenden.) Zum Beweis, daß eine Erwärmung meiner dicken Metallblenden im Strahlengang den Ausschlag der Thermosäule nicht beeinflusst, habe ich früher folgende Versuche⁵⁾ gemacht: a) ein Kupferblech, beiderseits schwarz, bedeckt das Hauptdiaphragma: Ausschlag bei Vertauschen der schwarzen Körper ca. 0,5 Proz. b) Derselbe Versuch mit ungeschwärztem Blech: Ausschlag kleiner als 0,1 Proz. c) Ein Silberblech, aus gleichem Stück wie die Spaltbacken vor dem Thermosäulenstreifen geschnitten, vor den Streifen, wärmeisoliert vom Thermosäulengehäuse, gesetzt: Ausschlag kleiner als 0,1 Proz. d) Eine weitere in den Strahlengang ein-

1) S. Valentiner, Ann. d. Phys. 41. p. 1056. 1913; F. Kurlbaum u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. 41. p. 1059. 1913.

2) F. Kurlbaum, z. B. Wied. Ann. 65. p. 746. 1898; S. Valentiner, Ann. d. Phys. 31. p. 275. 1910.

3) W. Gerlach, Ann. d. Phys. 38. p. 1. 1912; im folg. l. c.

4) W. Gerlach, Ann. d. Phys. 40. p. 701. 1913; 41. p. 99. 1913.

5) l. c. p. 17.

geschaltete Blende (auf dem offenen Ende des Blendengehäuses aufgesetzt), so eng, daß gerade keine Strahlung aus dem Hauptdiaphragma abgeblendet wurde, änderte den Strahlungsausschlag nicht.

Dazu habe ich nun folgenden Versuch gefügt: Blendengehäuse mit Thermosäule wurden so schräge gestellt, daß eine sehr starke Strahlung (Ausschlag direkt über 5000 Skt.) ohne irgendwelche Zwischenblende in ca. 40 cm Abstand die Blenden, nicht aber den Streifen bestrahlte: der Ausschlag der durch zweiminutenlange Bestrahlung erwärmten Blenden war weniger als 0,1 Proz. der Gesamtstrahlung.

(Leitung und Konvektion.) *Wiederholen muß ich ferner, daß bei meinen Messungen die konstante sowohl bei Zuführung strahlender wie elektrischer Energie nach gleicher Zeit sich einstellende Gleichgewichtslage, sowie das exakte Zurückgehen in die erste Ruhelage nach Unterbrechung der Energiezufuhr darauf hinweisen, daß durch Leitung und Konvektion keine merkliche Erwärmung der Luft im Strahlengang und Blendengehäuse und vor dem Streifen stattgefunden hat.¹⁾ Dasselbe kann Hr. Valentiner von seiner Anordnung nicht behaupten²⁾; wenn er bei „länger“ geöffneter Klappe „zuweilen“ ein allmähliches Anwachsen des Ausschlages, das nach seiner Ansicht von Zustrahlung der inzwischen erwärmten „Umgebung“ herrührt, findet, so erlaube ich mir schon aus diesem Grunde einen Zweifel an der Richtigkeit der Wahl des ersten Ausschlages zu hegen.*

2. (Wahl des Ausschlages.) Es ist durch nichts bewiesen, daß dieses Nachwandern nicht vielleicht in der Konstruktion oder der Art der Erwärmung des Bolometers begründet ist. Desgleichen halte ich auch jetzt noch die *Berechtigung der Methode des ersten Ausschlages* für nicht begründet, vielmehr nur die Beobachtung eines vollkommenen Gleichgewichtszustandes für einwandfrei. Es ist weder früher von Kurlbaum noch neuerdings von Kurlbaum und Valentiner *bewiesen*, wodurch die Verschiedenheit der bolometrischen Ausschläge bei Strahlung und Heizung bedingt ist. Die *Vermutung*

1) Diese Behauptung habe ich durch Messungsbeispiele genügend belegt: I. c. p. 20; Kritik I p. 707–708; Kritik II p. 111.

2) F. Kurlbaum u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. 41. p. 1061. Mitte. 1913.

von Ku
sitzende
möglich
der The
des St
gegenü
Wahrsch
verteilu
experim
3.

Untersu
seitige
suchte
schen M
aufdeck
weisen:
verwan
kussion
Messun
wären
Messun
gewiese
änderte
gebung
gleiche
Temper
Kurlb
nur al
fussun
bleibt
über d
Fehler
Messun
Valen
eigener

1)
Phys. G
2)
3)

von Kurlbaum und Valentiner, daß die auf dem Bolometer sitzende schwarze Schicht die Differenz begründet, ist wohl möglich. Jedoch habe ich bei meinen Einstellungskurven mit der Thermosäulenordnung bei Ruß- und Platinmoorschwärzung des Streifens keine Verzögerung der Strahlungseinstellung gegenüber der Stromeinstellung gefunden. Es sind mit gleicher Wahrscheinlichkeit prinzipiell anders geartete Temperaturverteilung und Temperaturerhöhung in beiden Fällen möglich: experimentell gestützt ist keine Anschauung.

3. (Fehlerquellen der bolometrischen Anordnung.) Meine Untersuchungen über die ungleichmäßige Dicke und die gegenseitige Abblendung der Bolometer sollten bisher nicht untersuchte Fehlerquellen, die Zweifel an den mit der bolometrischen Methode gefundenen Werten berechtigt erscheinen lassen, aufdecken. Sie können aber nicht *Fehler quantitativ* nachweisen: dazu wäre eine Untersuchung der zu den Messungen verwandten Anordnung notwendig. Die gelegentlich der Diskussion mit Paschen¹⁾ von Kurlbaum²⁾ beschriebenen Messungen über die Temperaturdifferenz in geheizten Blechen wären nur beweisend, wenn die Bolometer bei der absoluten Messung auf 600° erhitzt worden wären, oder wenn nachgewiesen wäre, daß bei niedriger Temperatur trotz der veränderten Wärmeleitung und Konvektion in der nächsten Umgebung des Bolometers gleiche Temperaturverteilung und damit gleiche Widerstandsdifferenzen in demselben wie bei hoher Temperatur bestehen. Deshalb ist die von Valentiner nach Kurlbaums Daten angebrachte Korrektur³⁾ von $+0,5$ Proz. nur als untere Grenze der wahren anzusehen. Die Beeinflussung der sich gegenseitig abschirmenden Bolometerteile bleibt trotz der Erklärung von Kurlbaum und Valentiner über die Konstruktion ihrer Bolometer eine nicht untersuchte Fehlerquelle, deren Möglichkeit, bisher unbeachtet, durch meine Messungen erwiesen ist, deren Wirkung für Kurlbaums und Valentiners Messungen aber nur durch Versuche mit ihren eigenen Bolometern zu finden ist.

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 38. p. 30. 1912; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 14. p. 788. 1912.

2) F. Kurlbaum, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 14. p. 792. 1912.

3) S. Valentiner, Ann. d. Phys. 39. p. 489. 1912.

4. Zum wiederholten Vergleich der strahlungstheoretisch berechneten und experimentell gefundenen Werte des elektrischen Elementarquantums stehen wir auf dem Standpunkt, daß nicht experimentelle Resultate nach ihrer Übereinstimmung mit der Theorie zu werten sind, sondern umgekehrt aus experimentellen Ergebnissen die Theorie wahrscheinlich oder unwahrscheinlich gemacht werden kann. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten des Elementarquantums ist in Anbetracht der Fehlergrenzen der experimentellen Größen vorläufig völlig ausreichend.

5. Ich habe die zum Teil recht mühsamen Untersuchungen ausgeführt, um einzelne unsichere Punkte in vorliegenden Methoden, die bisher unbeachtet geblieben waren, klarzulegen, in der Hoffnung, damit für spätere Messungen und Methoden einwandfreie Grundlagen zu schaffen. *Dazu gehört aber nicht nur die Untersuchung klar ersichtlicher Fehler, sondern aller möglicher Fehlerquellen.* Gegen meine Messungen der Strahlungskonstanten sind noch keine begründeten Einwände erhoben; ich möchte meinerseits die Diskussion — ehe nicht neue experimentelle Grundlagen geschaffen sind — mit der Bemerkung schließen, daß „neue Bestimmungen abzuwarten sind, ehe man sich ein sicheres Urteil über den Wert dieser wichtigen Konstanten der Strahlung bilden kann“. ¹⁾

Tübingen, Physik. Inst. d. Universität, im August 1913

1) F. Paschen, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 14. p. 791 (Schluß), 1912

(Eingegangen 30. August 1913.)

Anmerkung. Die Redaktion erklärt die Diskussion für geschlossen.

Phas

(V

S

Unters

§ 3. 1

a) Die

über d

der Ve

Glas.

Vergle

V

Phase

wenn

total

änder

Fres

Phase

als an

als F

und c

die P

rechte

dense

Die

Komp

1918;

**10. Über die experimentelle Bestimmung
der absoluten
Phasenänderungen des total reflektierten Lichtes;
von Stephan Rybár.**

(Vorgelegt der Ungar. Akad. d. Wissensch. am 19. Mai 1913.)

(Hierzu Taf. XIV.)

§ 1. Die bisherigen Resultate und der Zweck der vorliegenden Untersuchung. — § 2. Der Grundgedanke der experimentellen Methode. — § 3. Die Besprechung der Vorversuche. — § 4. Die Versuchsmethode. a) Die Versuchsanordnung. b) Das Versuchsmaterial. c) Bemerkungen über die photographischen Aufnahmen. — § 5. Die elementare Theorie der Versuchsanordnung. a) Die Flüssigkeit ist optisch dünner als das Glas. b) Die Flüssigkeit ist optisch dichter als das Glas. — § 6. Die Vergleichung der Theorie mit den Versuchsergebnissen. — § 7. Resultate.

**§ 1. Die bisherigen Resultate und der Zweck
der vorliegenden Untersuchung.**

Vor ungefähr 100 Jahren wies Fresnel¹⁾ nach, daß die Phase des polarisierten Lichtes einer Änderung unterliegt, wenn es an der Grenze von homogenen und isotropen Körpern total reflektiert wird. Die Existenz einer solchen Phasenänderung ist eine direkte Folge der Fresnelschen Theorie. Fresnel definierte auf Grund seiner Hypothese die absoluten Phasenänderungen, sowohl die der Einfallsebene parallelen, als auch die der senkrechten Vektorkomponenten des Lichtes als Funktionen des relativen Brechungsexponenten der Medien und des Einfallswinkels. Er gelangte zu dem Resultate, daß die Phase ebenso bei der parallelen wie auch bei der senkrechten Komponente eine Änderung erleidet, und zwar unter denselben Umständen Veränderungen verschiedenen Grades. Die Differenz der absoluten Phasenänderungen der beiden Komponenten ist an der Grenze der Totalreflexion gleich Null,

1) A. Fresnel, *Annales de chimie et de physique* (2) 29. p. 175, 1818; *Oeuvres complètes* 1. p. 782—796. 1866.

bei wachsendem Einfallswinkel nimmt sie stetig zu, erreicht ein Maximum, dann nimmt sie wieder bis Null stetig ab.

Fresnel benutzte für die Herstellung einer solchen Phasendifferenz schiefe Glasparallelepipedon; diese waren so geschliffen, daß das auf die eine Endfläche senkrecht fallende Licht im Innern der Glasparallelepipedon an den Seitenflächen unter dem Winkel total reflektiert wurde, bei welchem, im Sinne der Fresnelschen Theorie, die relative Phasenveränderung der Hauptkomponenten 45° betragen müßte.

Fresnel fand, daß, wenn das einfallende Licht zu der Einfallsebene in 45° polarisiert war, aus den Parallelepipedon nach zweimaligen Totalreflexionen zirkular-polarisiertes, nach viermaligen Totalreflexionen aber in Ebene polarisiertes Licht austrat usw.

Durch diese Experimente wurde seine Theorie bestätigt.

Auf die Fresnelschen Versuche und Forschungen folgten die ausführlichen quantitativen Untersuchungen Jamins¹⁾ und später jene Quinckes.²⁾

Sie setzten mit Hilfe des Babinetschen Kompensators unter verschiedenen Einfallswinkeln die relativen Phasenverzögerungen des an den Grenzen von Glas und Luft oder Glas und Flüssigkeit total reflektierten Lichtes fest; das heißt, sie bestimmten den Unterschied der Phasendifferenzen der Hauptkomponenten zwischen dem total reflektierten und dem einfallenden Licht.

Aus obigem ergibt sich, daß sowohl die Fresnelschen als auch die Jaminschen und Quinckeschen Versuche sich nur auf diejenigen relativen Phasenänderungen beziehen, welche zwischen den Phasen der Hauptkomponenten (der zu der Einfallsebene parallelen und senkrechten) des einfallenden Lichtes bei der Totalreflexion entstehen. Alle sich mit diesen Fragen befassenden Untersuchungen bezogen sich daher nur auf die Differenzen der Phasenänderungen und nicht auf die absolute Phasenänderung der einzelnen (namentlich der parallelen und senkrechten) Komponenten.

1) M. J. Jamin, Annales de chimie et de physique (3) 30. p. 257 bis 287. 1850.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 127. p. 1—29, 199—237. 1866.

Nur eine einzige Beobachtung von Babinet¹⁾ berührt die Frage, die er nur durch einige wenige Zeilen bekannt machte. Diese Babinetsche Arbeit wurde mir nach Beendigung meiner Untersuchung erst dann bekannt, nachdem ich bei der schriftlichen Zusammenstellung meiner Arbeit die Literatur gründlich durchgesehen hatte.

Bei diesen Versuchen wurde das durch einen Spalt kommende Licht mittels einer schwach prismatischen Platte in zwei interferenzfähige Lichtbündel geteilt, und dann im Innern eines Glasprismas an der Hypotenusenfläche total reflektiert. Ein Teil dieser Fläche war mit einer hinreichend brechenden Flüssigkeit befeuchtet, so daß die Reflexion an dieser Stelle der Fläche eine partielle war.

Es sind hier drei Fälle möglich: 1. beide Lichtbündel werden an dem nicht befeuchteten Flächenteil reflektiert; 2. ein Lichtbündel wird an dem nicht befeuchteten, das andere aber an dem befeuchteten Teil reflektiert; und 3. beide Bündel werden an dem befeuchteten Teil Reflexionen erleiden.

Babinet fand, daß die Interferenzstreifen der zwei Lichtbündel im zweiten Fall im Verhältnis zu den Interferenzstreifen des ersten und dritten Falles verschoben waren, und zwar in solcher Richtung, als ob das Licht bei der Totalreflexion einen kürzeren Weg durchlaufen hätte.

Das ist das ganze Babinetsche Resultat. In dieser Arbeit ist kein einziges Wort enthalten, welches uns darüber aufklärt, in welcher Weise die Hauptkomponenten ihre Phasen bei der Totalreflexion ändern.

Anscheinend legten auch die französischen Physiker diesen Versuchen keine größere Bedeutung bei, da auch in den erstklassigen französischen Lehrbüchern, wie z. B. in Mascarts „Traité d'optique“ sich keine einzige diesbezügliche Erwähnung vorfindet. Nur in Winkelmanns „Handbuch der Physik“²⁾ wird erörtert, daß der Babinetsche Versuch zur Untersuchung der absoluten Phasenänderungen des total reflektierten Lichtes verwertet werden kann. Wir werden in § 3 sehen, daß diese einfache Anordnung ohne Vervollkommenung für diese Untersuchung nicht geeignet ist.

1) J. Babinet, *Compt. rend.* 8. I. p. 709. 1839.

2) A. Winkelmann, *Handb. d. Phys.* 2. Aufl. 6. p. 1274. 1906.

Ich will hier noch bemerken, daß in Winkelmanns Handbuch bei der Zitierung des Babinetschen Versuches ein kleiner Fehler unterlaufen ist. Die Interferenzerscheinung war bei dem Babinetschen Experiment mit dem *total* und *partiell* reflektierten, und nicht — wie es an der zitierten Stelle heißt — mit dem total und dem direkten reflektierten Lichte ausgeführt.

Das sind die bisher in dieser Frage erzielten Resultate. Die absoluten Phasenänderungen des total reflektierten Lichtes wurden bisher weder beobachtet, noch überhaupt aber experimentell untersucht. Es war daher sehr wünschenswert, die Untersuchungen vorzunehmen, und zwar zuerst eine Methode auszuarbeiten, welche es uns ermöglicht, die absoluten Phasenänderungen bei verschiedenen Einfallswinkeln zu bestimmen.

Ich erhielt seinerzeit von Hrn. Hofrat Prof. I. Fröhlich die Anregung zu dieser Arbeit, als ich mich an ihn betreffs Überlassung von Apparaten, die ich zu einer ähnlichen Untersuchung benötigte, wandte. Außerdem stellte er mir seine schon in dieser Frage erzielten Resultate gütigst zur Verfügung und unterstützte er mich in meinen Untersuchungen durch wertvolle Ratschläge.

Ich beabsichtigte demnach, eine experimentelle Methode zu konstruieren, mittels welcher die absoluten Phasenänderungen leicht und genau bestimmbar sind.

Nachstehend stelle ich die in dieser Frage erlangten Resultate wie folgt zusammen:

Von der Beschreibung meiner Vorversuche, welche durchwegs gut beobachtete Erscheinungen behandelten, die jedoch infolge störender Einflüsse die quantitative Messung nicht zuließen, ausgehend, gehe ich auf meine endgültige und einwandfreie experimentelle Anordnung über, mittels welcher es mir gelungen ist, die Erscheinung — das heißt die absoluten Phasenänderungen, welche sowohl die parallelen als auch die senkrechten Vektorkomponenten bei totaler Reflexion erleiden — in ihrer vollen Klarheit darzustellen. Hierauf lasse ich die elementare Theorie der experimentellen Methode, die Zusammenstellung der quantitativen Resultate und endlich den Vergleich der Fresnelschen Theorie mit den Experimenten folgen.

Bevor ich aber auf diese Fragen näher eingehe, halte ich es für meine angenehme Pflicht, dem Hrn. Wirklichen Geheim-

rat Ba
Isidor
die sie
und be
§
Es
dem r
optisch
am op
eine P
findet.
erfolgen
Mittel,
Phase
fallend
Di
gangsp
In
dazu p
und Lu
wir in
bestimm
experim
nur sta
verwen
totale,
die Ph
wenn d
Wellen
Es
die Ph
tierten
stimme
der Ph
das he
als bek
Da
Differen
Lichtes

rat Baron Roland von Eötvös und dem Hrn. Hofrat Isidor Fröhlich für die wertvollen Unterstützungen, durch die sie meine Arbeit gefördert haben, meinen ergebensten und besten Dank auszusprechen.

§ 2. Der Grundgedanke der experimentellen Methode.

Es ist wohl bekannt, daß zwischen dem einfallenden und dem reflektierten Strahle bei der partiellen Reflexion am optisch dünneren Mittel keine Phasendifferenz, bei der Reflexion am optisch dichteren Mittel aber bei jedem Einfallswinkel eine Phasenverzögerung von einer halben Wellenlänge stattfindet. Soll deshalb die Reflexion in einer der beiden Arten erfolgen, und zwar entweder am dünneren oder am dichteren Mittel, so bestimmt bei partieller Reflexion die Kenntnis der Phase der reflektierten Strahlen sofort die Phase der einfallenden Strahlen.

Diese wohl anerkannte Tatsache diente mir zum Ausgangspunkt meiner experimentellen Untersuchungen.

In der Tat, wenn in der Einfallsebene oder senkrecht dazu polarisiertes Licht z. B. an der Grenze von Glas und Luft total reflektiert wird, so erleidet die Phase — wie wir in § 1 gesehen haben — durch die totale Reflexion eine bestimmte Änderung. Nehmen wir jetzt an, daß wir in unserer experimentellen Anordnung alles unverändert beibehalten und nur statt Luft ein optisch dichteres Mittel (z. B. Flüssigkeit) verwenden, so daß die Reflexion an dieser Grenze schon keine totale, sondern eine partielle wird, so ergibt sich, daß sich die Phase durch die Reflexion entweder gar nicht, oder — wenn die Flüssigkeit dichter als das Glas ist — um eine halbe Wellenlänge ändert.

Es ist jetzt einleuchtend, daß, wenn es möglich wäre, die Phasendifferenz dieser beiden (total und partiell) reflektierten Strahlen durch eine experimentelle Methode zu bestimmen, sich mittels dieses Verfahrens auch die Differenz der Phasen der total reflektierten und der einfallenden Strahlen als heißt die absolute Phasenänderung der Totalreflexion als bekannte Größe ergeben würde.

§ 3. Die Besprechung der Vorversuche.

Das gesuchte Problem ist jetzt auf die Bestimmung der Differenz der Phasen des total und des partiell reflektierten Lichtes zurückgeführt.

Wir hatten bei der Ausarbeitung der experimentellen Methode für die Bestimmung dieser Phasendifferenz zwei Ziele vor Augen. — Das erste bestand darin, die zwei Lichtbündel, nämlich das partiell und das total reflektierte Licht, gleichzeitig nebeneinander herzustellen, das zweite jedoch darin, einerseits die total reflektierten Strahlen miteinander, andererseits aber die total reflektierten mit den partiell reflektierten zur Interferenz zu bringen, da zu erwarten war, daß die gesuchte Phasendifferenz sich durch die Verschiebung der beiden Interferenzsysteme zeigen wird.

1. Die Erfüllung des ersten Zieles erreichten wir auf folgende Weise:

Ein aus kleinen Deckgläsern angefertigtes und würfelförmiges Gefäßchen war mit einer Flüssigkeit ganz gefüllt, durch einen Teil der Hypotenusenfläche eines 90° -Glasprismas verschlossen, und auf ein kleines Schüsselchen so gelegt, daß die Hypotenusenfläche des Prismas vertikal stand. Das so zusammengestellte Prisma ist in Fig. 1 in Vorder- und Rückansicht dargestellt.

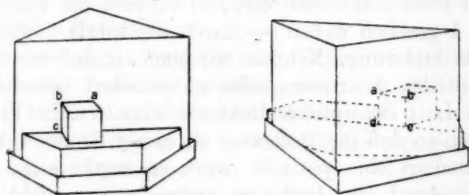


Fig. 1.

In das auf solche Weise geschlossene Gefäßchen kamen leicht Luftbläschen hinein. Zur Verhütung dieser störenden Einflüsse wählten wir eine bessere Form für das Gefäßchen, die in Fig. 2 abgebildet ist. Die Öffnung des Gefäßchens ist die mit *abcd* bezeichnete Fläche. Die obere Fläche ist nicht horizontal, wie im früheren Falle, sondern dieselbe steht ziemlich steil aufwärts. Die in das Gefäßchen hineinkommenden Bläschen bleiben jetzt nicht an dem Prisma haften, sondern sie steigen sofort in den oberen Teil des Ge-

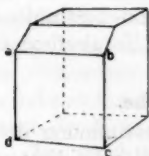


Fig. 2.

fäßchens empor, wo sie keine störenden Einflüsse ausüben können. Diese Form erwies sich für unseren Zweck sehr geeignet, da wir die gleiche Anordnung 3—5 Tage lang benützen konnten, ohne die kleinsten Spuren der Luftbläschen auf der $abcd$ -Fläche wahrnehmen zu können.

Wenn wir jetzt annehmen, daß ein paralleles und breites Lichtbündel auf das Prisma fällt und dort eine innere Reflexion erleidet, dann können wir es ohne besondere Schwierigkeit erreichen, daß ein Teil dieser Lichtstrahlen an der $abcd$ -Fläche des Prismas (Fig. 1) reflektiert wird. Ist der Querschnitt dieses Lichtbündels z. B. ein mit der Kante ad paralleles, längliches Parallelogramm und das Prisma so aufgestellt, daß die Mitte des Parallelogramms in den Punkt a fällt, dann würden wir im reflektierten Lichte eine solche Intensitätsverteilung finden, wie in Fig. 3 dargestellt wird.

In der $abcd$ -Quadrante des reflektierten Lichtbündels breiten sich die partiell reflektierten Strahlen, dagegen aber in den Quadranten $abef$, $fgah$ und $hida$ (beigenügend großem Einfallswinkel) die total reflektierten Strahlen aus.

Mit dieser Anordnung haben wir das erste Ziel erreicht, nämlich die gleichzeitige Herstellung des total und partiell reflektierten Lichtes nebeneinander.

2. Die Erreichung des zweiten Zieles, nämlich die Herstellung der Interferenzerscheinungen einerseits zwischen den total reflektierten und total reflektierten, andererseits aber zwischen den total und den partiell reflektierten Strahlen, bereitete mir schon größere Schwierigkeiten.

Zu diesem Zweck mußten wir zuerst für die Kohärenz der sich in ein und derselben Ebene ausbreitenden Lichtstrahlen Sorge tragen, welches Ziel durch einen sehr feinen, vertikalen, mit ad (Fig. 1) parallelen Spalt leicht erreicht wurde. Derselbe wurde von dem Prisma ungefähr in Entfernung von 30 cm aufgestellt und von außen z. B. mit parallelem Sonnenlicht beleuchtet. Die sich in ein und derselben Horizontalebene ausbreitenden Strahlen sind kohärent.

Dieses Lichtbündel wurde dann an den erwähnten Flächen-teilen des Glasprismas reflektiert. Die Intensitätsverteilung



Fig. 3.

ist der in Fig. 3 abgebildeten ähnlich. Das Gesichtsfeld wird durch die durch die Linie *ab* gelegte horizontale und durch die Linie *ad* gelegte vertikale Ebene (Fig. 1) in vier Quadranten geteilt. In den Quadranten *abef*, *fgba* und *hida* (Fig. 3) verbreiten sich die total reflektierten, dagegen aber in der Quadrante *abcd* die partiell reflektierten Strahlen. Außerdem ist die Kohärenz zwischen jenen Strahlen der Quadranten *abef* und *fgba* erreicht, die sich in der gleichen horizontalen Ebene fortpflanzen, ebenso wie bei den Strahlen der Quadranten *abcd* und *hida*.

Somit bleibt jetzt nur noch die wirkliche Herstellung der Interferenzerscheinungen zwischen den kohärenten Lichtstrahlen übrig.

Zu diesen Versuchen verwendete ich verschiedene Interferenzapparate.

Die allerersten Versuche geschahen mit dem Fresnel'schen Doppelpisma, welches in dem reflektierten Lichte in Entfernung von 20—30 cm vom Glasprisma so aufgestellt wurde, daß die *ad*-Grenzlinie (Fig. 3) genau auf die untere Hälfte der Kante des Doppelprismas fiel.

Zwar erschienen die auf diese Weise hergestellten Interferenzstreifen prächtig und sehr scharf, jedoch konnte auch das mit einer gewöhnlichen Lupe bewaffnete Auge keine Spur der Verschiebung der Interferenzsysteme wahrnehmen.

Es findet nämlich in Wirklichkeit zwischen den zwei Interferenzsystemen ein stetiger Übergang statt. Dieser Übergang macht es unmöglich, die Verschiebung der sehr schmalen Streifen, auch wenn man sie mit einem Okular beobachtet, welches die Erscheinung nach jeder Richtung hin in gleichem Maße vergrößert, wahrzunehmen. Aber die Verschiebung muß sofort erscheinen, wenn man statt des einfachen Okulars sich eines solchen bedient, welches die Erscheinung in der horizontalen Richtung stark vergrößert, dagegen aber in der vertikalen Richtung dieselbe entweder gar nicht, oder (noch vorteilhafter) verkleinert.

In der Tat, sobald ich meine Augen statt des gewöhnlichen Okulars mit einer stark vergrößernden Zylinderlinse mit vertikal aufgestellter Achse bewaffnet hatte, war die erwartete Erscheinung sofort zu sehen: die zwei Interferenzsysteme waren in der horizontalen Richtung gegeneinander verschoben.

Die Erscheinung wurde noch viel klarer und schärfer, als ich zum Zweck der Verkleinerung in vertikaler Richtung vor meine Augen ein spaltförmiges Diaphragma oder die noch vorteilhaftere konkave Zylinderlinse mit horizontaler Achse hielt. Die zwei gegeneinander verschobenen Interferenzsysteme erschienen jetzt durch eine sehr scharfe horizontale Linie getrennt.

Dies war die erste Anordnung, mit Hilfe deren es mir gelang, die gesuchte Erscheinung wahrzunehmen.

Aber schon der bloße Anblick dieser Erscheinung überzeugte mich sofort davon, daß diese Verschiebung nicht nur allein von der Phasendifferenz zwischen dem total und partiell reflektierten Lichte verursacht werden kann. Die Verschiebung der verschiedenen Streifen war nicht gleich groß, sondern sie waren verschieden. Die Ursache dieser Verschiedenheit lag darin, daß die interferierenden Strahlen sehr nahe der Grenzlinie *ad* reflektiert wurden, wo infolge störender Einflüsse weder eine totale noch eine partielle Reflexion rein zustande kommen konnte.

Als ich jene Strahlen, welche nahe der Grenzlinie reflektiert wurden, mit einem vor der Kante des Doppelprismas angebrachten Draht, im Durchmesser von 0,7 mm, aufhielt, zeigte sich die Erscheinung etwas besser. Die Versuche mit dem Draht allein, nach Entfernung des Doppelprismas, ermöglichten es ebenfalls nicht, die reine Verschiebung der Streifen herzustellen.

Durch diese Versuche gelangte ich zur Überzeugung, daß die reine Verschiebung der zwei Interferenzsysteme, lediglich durch die zwischen den total und partiell reflektierten Strahlen befindliche Phasendifferenz verursacht, nur in dem Falle zustande kommen kann, wo die interferierenden Strahlen ziemlich weit von der Grenzlinie, also frei von diesen störenden Einflüssen, reflektiert werden.

Für die Vervollkommnung meiner experimentellen Methode in dieser Hinsicht erwies sich die von Hrn. Prof. I. Fröhlich¹⁾ bei anderen Experimenten mit gutem Erfolg ange-

1) I. Fröhlich, Mathem. u. Naturwissenschaftl. Ber. aus Ungarn. 21. p. 200. 1903. In ungarischer Sprache im *Mathematikai és Fizikai Lapok* 12. p. 100. 1903 erschienen.

wandte Anordnung als äußerst geeignet. Auf seinen Rat hin machte ich auch mit dieser Methode Versuche.

Die größte Rolle spielt eine große achromatische Linse bei der Fröhlich'schen Anordnung. Dieselbe erzeugt von den virtuellen Bildern, die zu der durch das Doppelpisma verursachten Refraktion oder zu der durch den Fresnel'schen Spiegel verursachten Reflexion gehören, zwei reelle Lichtlinien. Der große Vorteil dieser Methode liegt jetzt darin, daß sich die kohärenten Strahlen in der Nähe der reellen Lichtlinien ganz abgesondert fortpflanzen.

Mein in § 4 ausführlich behandeltes Verfahren bestand darin, die zwei reellen Lichtlinien auf der Prismenfläche, auf der ich die Untersuchung der Totalreflexion vornehmen wollte, zu erzeugen. Diese beiden Lichtlinien waren vertikal und waren somit mit der Grenzlinie *ad* (Fig. 1, rechts) parallel. Alle beide waren von der Linie *a d* in gleicher Entfernung und durch die Linie *ab* gelegte horizontale Ebene, welche wir der Kürze halber *E*-Ebene nennen, halbiert.

Alle Strahlen der einen Linie und jene der anderen Linie, welche oberhalb der *E*-Ebene zur Prismenfläche gelangten, wurden an der Grenzfläche des Glases und der Luft reflektiert, hingegen erlitten die Strahlen der zweiten Linie, welche bei der Reflexion unterhalb der *E*-Ebene waren, eine Reflexion an der Grenzfläche des Glases und der Flüssigkeit.

Die Erscheinung war jetzt in ihrem Aussehen der früheren ganz ähnlich, aber die Verschiebung der Interferenzstreifen war bei allen Streifen, in Bruchteilen der Lichtwellenlänge ausgedrückt, ganz gleich.

Mit dieser Anordnung begann ich meine quantitativen Untersuchungen, aber die Resultate der verschiedenen Messungsreihen zeigten sehr große Abweichungen. Während die Resultate der bei ungeänderten Anordnung vorgenommenen Messungen sehr schön zusammenkamen, zeigten die Resultate, zu welchen ich durch Messungen bei den verschiedenen, aber in gleicher Weise wiederholten Anordnungen gelangt war, große Abweichungen untereinander.

Ich konnte die Ursache dieser Verschiedenheit nur durch langwierige Versuche und nachdem ich mehrere Tausende quantitative Messungen vorgenommen hatte, aufklären.

In der Tat, in dem sehr feinen horizontalen Streifen, durch

welchen die zwei Interferenzsysteme abgesondert sind, befinden sich auch Interferenzstreifen, die im Vergleich zu den oberhalb und unterhalb liegenden Interferenzsystemen ebenfalls verschoben sind. Dazu kommt noch, daß die sich von der Lichtlinie ausbreitenden Strahlen divergent sind, so daß die Breite des horizontal liegenden Streifens bei wachsender Entfernung von dem Prisma immer größer und größer wird. Wenn deshalb die als Okular benützte Zylinderlinse nur ein wenig weiter vom Prisma aufgestellt wird, können die zwei eigentlichen Interferenzsysteme nicht mehr gesehen werden, sondern nur das eine System und die Interferenzstreifen des horizontalen Streifens. Die beobachtete Verschiebung ist deshalb nicht jene, welche wir suchen.

Nachdem es mir gelungen war, auch diesen störenden Einfluß aufzuklären, wußte ich bereits, in welche Richtung ich meine weiteren Schritte zu lenken hatte.

Ich beabsichtigte, durch Erzeugung eines reellen Bildes der Prismenfläche jene optische Erscheinung sichtbar zu machen, welche ganz an der Oberfläche des Prismas erzeugt wird. Wir müssen aber dieses reelle Bild in solcher Weise herstellen, daß die Interferenzstreifen an der Stelle dieses Bildes ungestört zustande kommen.

Durch eine konvexe Zylinderlinse mit horizontal liegender Achse, welche das sehr feine Bild der horizontalen Grenzlinie (Fig. 1) $a b$ entwirft, konnte ich es leicht erreichen. Und tatsächlich, sobald ich an der Stelle dieses Bildes einen Schirm aus Milchglas aufstellte, war die Verschiebung der Streifen auch mit bloßem Auge, noch viel besser aber mit einem ganz gewöhnlichen (keiner Zylinderlinse) Okular (ohne Schirm) betrachtet, so prachtvoll und vollständig, wie man es nicht besser und vollständiger wünschen konnte.

§ 4. Die Versuchsmethode.

a) Die Versuchsanordnung.

Meine endgültige Versuchsanordnung ist in Fig. 4 in einer Horizontalprojektion dargestellt.

Eine achromatische Linse L , ungefähr mit 45 cm Brennweite, entwirft das Bild des vertikalen Nernststiftes S auf einem von der Linse in 448 cm Entfernung aufgestellten Spalte R .

Dieser Spalt dient als Lichtquelle und läßt auf den von dem Spalt in Entfernung von 34 cm aufgestellten Fresnelschen Doppelspiegel F Strahlen fallen. Eine große gute achromatische Linse L' von 70 cm Brennweite und 10 cm Durchmesser er-

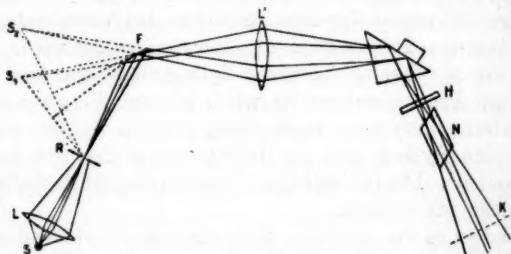


Fig. 4.

zeugt dann aus den zwei zur Reflexion am Fresnelschen Spiegel gehörenden virtuellen Bildern S_1 und S_2 zwei reelle Lichtlinien.¹⁾ Die reellen Bilder befinden sich von dem Fresnelschen Spiegel 247 cm entfernt. Die zwei Linien waren sehr scharf; die Breite der einzelnen Linien betrug 0,088 mm, die Länge 20,0 mm und die Entfernung voneinander 2,137 mm.

Ich stellte dann ein großes Goniometer mit horizontalem Kreise unter die zwei Lichtlinien in der Weise auf, daß die Drehungsachse dieses Goniometers zwischen die zwei Linien fiel.

Die bisher behandelten Teile der Versuchsanordnung, welche lediglich dazu diente, die zwei kohärenten Lichtquellen ganz isoliert voneinander entstehen zu lassen, blieben bei allen meinen quantitativen Untersuchungen ungeändert.

Das in § 3 geschilderte Prisma wurde jetzt auf das drehbare Tischchen des Goniometers so gestellt, daß seine Flächen vertikal standen. Dies konnte ich mit Hilfe der Fußschrauben des Tischchens leicht erreichen.

Die Einstellung des Prismas, bei welcher das Licht in einem voraus bestimmten Winkel reflektierte, geschah auf sehr einfache Weise. Ich habe nämlich mit Hilfe der Prismendaten den Winkel ausgerechnet, um welchen das Prisma aus jener Lage, bei welcher die eine Kathetenfläche auf dem einfallenden

1) Dies ist die Fröhlichsche Anordnung l. c.

Licht senkrecht stand, um die Achse des Goniometers gedreht werden muß, damit das Licht im Innern des Prismas unter dem gewünschten Winkel reflektieren soll.

Nach Einstellung des Prismas in dieser Weise schob ich das mit der Flüssigkeit gefüllte und sich mit der Hypotenusenfläche des Prismas berührende Gefäßchen sehr vorsichtig parallel zur Hypotenusenfläche weiter, bis die Kante ad des Gefäßchens sich in gleicher Distanz von den zwei Lichtlinien befand. Nachdem nun nach der wiederholten Winkeleinstellung sich die Kante ad von den zwei Lichtlinien in gleicher Entfernung befand, berührte ich das Prisma nicht mehr.

Eine sehr große Rolle spielte bei meiner Anordnung eine konvexe Zylinderlinse H von 20 cm Brennweite, mit welcher ich das sehr scharfe umgekehrte Bild der Grenzlinie ab (Fig. 1) in Entfernung von 200 bis 250 cm vom Prisma erzeugte. Ich habe diese Zylinderlinse um das einfallende Licht so lange gedreht, bis sehr scharfe Interferenzstreifen entstanden. Die Achse der Zylinderlinse lag in diesem Falle immer ungefähr horizontal.

Hinter der Zylinderlinse stellte ich ein großes Nicolsches Prisma N auf. Ich konnte mit Hilfe dieses Nicolschen Prismas in beliebiger Weise nur die eine der Hauptkomponenten des reflektierten Lichtes, und zwar entweder die parallele oder die senkrechte interferieren lassen.

An der Stelle des scharfen Bildes der Grenzlinie ab war bei meinen quantitativen Messungen ein Okularmikrometer, bei den photographischen Aufnahmen eine lichtempfindliche Platte aufgestellt.

b) Das Versuchsmaterial.

Da nun meine Versuchsanordnung bekannt ist, werde ich noch ganz in Kürze meine tatsächlichen quantitativen Messungen besprechen.

Zu meinen Untersuchungen diente ein großes, sehr gut geschliffenes Glasprisma. Das kleine Gefäßchen war mit destilliertem Wasser gefüllt.

Der Brechungsindex des Prismas für das rote Licht¹⁾, mit welchem die quantitativen Messungen vorgenommen wurden, war bezüglich der Luft 1,526, bezüglich des destillierten Wassers

1) Vor dem Spalt war ein rubinrotes Glas aufgestellt.

1,147. Deshalb konnte das Licht bei meinem Versuchsmaterial bei genügend großem Einfallswinkel nicht nur an der Luftgrenze, sondern auch an der Grenze der Flüssigkeit (Wassergrenze) eine totale Reflexion erleiden. Im Falle, daß das Licht an der Luftgrenze reflektiert wird, ergibt sich nämlich für den Grenzwinkel der Totalreflexion $40^{\circ} 57'$; erleidet jedoch das Licht eine Reflexion an der Wassergrenze, so beträgt der Grenzwinkel der Totalreflexion $60^{\circ} 43'$.

Dieser Fall ist deshalb nicht jener einfache, mit dem wir uns vorhin beschäftigten. Jetzt bleibt nämlich die Phase des Lichtes durch die an der Wassergrenze erfolgte Reflexion nicht mehr bei jedem Einfallswinkel ungeändert. Sobald wir die Grenze $60^{\circ} 43'$ überschritten haben, wird die Phase dieses reflektierten Lichtes eine ähnliche Änderung erleiden, wie die Phase des an der Luftgrenze reflektierten Lichtes. Die Phasenänderungen der beiden reflektierten Strahlen sind bei gleichem Reflexionswinkel nicht gleich. Zwischen den Phasen dieser zwei reflektierten Lichte ist eine Differenz, welche mit unserer Methode experimentell bestimmbar ist, und die wir mit Hilfe der Fresnelschen Formeln berechnen können. Es ist deshalb auch in diesem Falle möglich, die Theorie mit den Erfahrungen zu vergleichen.

Wir kommen zu dem einfacheren Falle, wenn wir statt des Wassers ein optisch dichteres Mittel als das Glas, z. B. Schwefelkohlenstoff, verwenden. Ich habe auch in diesem Falle eine ausführliche, aber leider nur qualitative Untersuchung gemacht.

Alle meine quantitativen Messungen geschahen an den sieben mittleren Interferenzstreifen mit rotem Lichte. Eine einzige Ausnahme bildete die parallele Komponente des unter 45° einfallenden Lichtes; in diesem Falle wurden die Messungen infolge der schwachen Intensität des Lichtes (die Streifen waren nicht scharf) nur bei drei Interferenzstreifen vorgenommen und zwar mit weißem Lichte.

Die zu ein und demselben Einfallswinkel gehörende Anordnung wurde sehr oft und stets aufs neue wiederholt, es wurde sogar an der Grenze des Glases und der Flüssigkeit bald die eine, bald die andere Lichtlinie reflektiert. Jeder in dem nächsten Paragraphen befindliche Zahlenwert ist der Mittelwert, welcher sich aus den Messungen von 330 bis 780 ergibt.

e) Bemerkungen über die photographischen Aufnahmen.

Um das wirkliche Aussehen zu veranschaulichen, sind auf beifolgender Taf. XIV einige Photogramme in etwa vierfacher Vergrößerung reproduziert.

Die Photogramme, die in der ersten Reihe abgebildet sind, zeigen die Phasenverschiebungen der parallelen Vektorkomponenten bei einem Einfallswinkel von 55° , bei einem von 60° und bei einem solchen von 65° . Die zu denselben Einfallswinkeln gehörenden Verschiebungen der senkrechten Vektorkomponenten sind auf der Taf. XIV in der zweiten Reihe dargestellt.

Bei den Aufnahmen, die beim Einfallswinkel von 55° aufgenommen waren, wurde das Licht partiell an der Wasseroberfläche reflektiert, bei den Aufnahmen, die zu dem Einfallswinkel von 60° gehören, war die Reflexion an der Wasseroberfläche noch immer eine partielle, während die letzten zwei Aufnahmen schon totale Reflexion aufweisen.

Die Verschiedenheit der Intensitäten und der Verschiebungen ist sehr auffallend.

§ 5. Die elementare Theorie der Versuchsanordnung.

Nunmehr ist es wünschenswert, die Theorie mit den bei quantitativen Messungen erzielten Resultaten zu vergleichen.

Zu diesem Zweck teile ich zuerst die Fresnelschen Formeln der absoluten Phasenänderungen des total reflektierten Lichtes mit, sodann stelle ich jene Beziehung dar, welche zwischen der auf experimentellem Wege bestimmten Verschiebung der Interferenzstreifen und der absoluten Phasenänderungen des total reflektierten Lichtes besteht.

Bezeichnen wir die absolute Phasenänderung des total reflektierten Lichtes der mit der Einfallsebene parallelen Komponente mit ϑ_p , die der senkrechten Komponente mit ϑ_s , so ergibt sich laut der Fresnelschen Theorie die Beziehung dieser Werte zu dem Brechungsexponenten der Medien n und zum Einfallswinkel i auf folgende Weise:

$$(1) \quad \begin{cases} \sin \vartheta_p = \frac{2n \cos i \sqrt{n^2 \sin^2 i - 1}}{\cos^2 i + n^2 (n^2 \sin^2 i - 1)} \\ \sin \vartheta_s = \frac{2n \cos i \sqrt{n^2 \sin^2 i - 1}}{n^2 - 1} \end{cases}$$

Die Werte von ϑ_p und ϑ_s innerhalb des senkrechten Einfallswinkels der Totalreflexion, das heißt bei *partieller* Reflexion des Lichtes, sind bei jedem Einfallswinkel gleich Null.

Nach Erwähnung der Fresnelschen Formeln kann ich zur Besprechung der elementaren Theorie meiner Versuchsanordnung übergehen. Aber hier möchte ich gleich im Anfang vorausschicken, daß ich jetzt nur jene einfachen Fälle behandeln werde, auf welche sich unsere Arbeit bezieht, nämlich nur die Bestimmung der Phasenänderungen der Hauptkomponenten. Die allgemeine Theorie dieser Methode, welche für alle Fälle gültig ist, falls das Licht in einem willkürlichen Azimut polarisiert oder gar nicht polarisiert ist, worüber bereits experimentelle Beobachtungen vorliegen, wird den Gegenstand meiner weiteren Mitteilungen bilden.

Wir bestimmen mit unserer Methode jene Phasenverzögerung, welche der Verschiebung der Interferenzstreifen entspricht. Es drängt sich jetzt die Frage auf, auf welche Weise wir mit Hilfe der bestimmten Verschiebung eine Folgerung über die Phasenänderungen des total reflektierten Lichtes ziehen können.

Wie es einleuchtend ist, sind zwei Fälle möglich. In dem einen Fall ist die Flüssigkeit (z. B. Wasser), welche im Gefäßchen enthalten ist, optisch dünner als das Glas, im anderen Falle ist die Flüssigkeit (z. B. Schwefelkohlenstoff) optisch dichter.

Wir werden diese beiden Fälle im Anfang zusammen behandeln und erst am Ende der Behandlung dieselben voneinander trennen.

Die erste Aufgabe ist die Bestimmung der Vektorkomponenten der interferierenden Strahlen.

Für diesen Zweck müssen wir uns erst in unserer Anordnung über die Ursachen Rechenschaft geben, welche die Phasenänderungen des Lichtes hervorrufen.

Die Lichtstrahlen treten von den zwei virtuellen Lichtquellen S_1 und S_2 (Fig. 4) in gleicher Phase aus. Die Phasen der Strahlen werden durch die Brechung an der Linse L nicht geändert, da das Licht auf sie beinahe senkrecht fällt. Wir bezeichnen die Phasenänderungen, welche die Hauptkomponenten des Lichtes bei Eintritt in das Prisma durch eine etwa vorhandene Oberflächenschicht erleiden, mit δ_p bzw. δ_s . Alle Strahlen, welche aus der Lichtquelle S_1 an die

Hypotenusenfläche des Prismas gelangen, werden an der Grenzfläche des Glases und der Luft reflektiert und deshalb wachsen die Phasen der Hauptkomponenten um die Werte ϑ_p bzw. ϑ_s . Die Phasen jener Strahlen der Lichtquelle S_2 , die an der Luftgrenze reflektieren, ändern sich mit denselben Werten ϑ_p bzw. ϑ_s , dagegen aber ändern sich die Phasen der anderen Strahlen, welche an der Grenze der Flüssigkeit reflektiert werden, mit anderen Werten, nämlich mit ϑ_p' bzw. ϑ_s' .

Infolge des Austrittes des Lichtes aus dem Prisma kann wieder aus den vorhin angedeuteten Ursachen Phasenänderung stattfinden, welche wir mit δ_p' bzw. δ_s' bezeichnen.

Die Strahlen fallen beinahe senkrecht auf die Zylinderlinse H , so daß hier keine Phasenverschiebung stattfinden kann.

Endlich kann die Phase sowohl beim Eintritt in das Nicolsche Prisma, als auch beim Austritt aus demselben infolge des erwähnten Grundes Änderungen erleiden, welche wir gemeinsam mit ν_p bzw. ν_s bezeichnen.

Dies sind die Änderungen, welche die Phasen der Komponenten infolge der Refraktionen und Reflexionen erleiden können. Hierzu gesellen sich noch jene Veränderungen, welche der optischen Länge, d. h. dem von den Strahlen durchlaufenen Wege entsprechen.

1. Wenn die kurze Diagonale des Nicols horizontal liegt, dann läßt dasselbe nur die parallele Vektorkomponente durch. In diesem Falle ist es leicht, die Formeln der Vektoren der Strahlen zu konstruieren.

Wir unterscheiden zwischen den Strahlen vier Gruppen, je nach der Größe ihrer Vektoren:

Die Vektoren jener Strahlen der Lichtquelle S_1 , die an der Prismenfläche oberhalb der durch die Linie ab (Fig. 1) gelegten horizontalen Ebene reflektiert werden, bezeichnen wir mit $(\mathfrak{A}_p)_1'$; die der anderen Strahlen jedoch, welche unterhalb dieser Ebene reflektieren, bezeichnen wir mit $(\mathfrak{A}_p)_1''$. Ebenso teilen wir die zur Lichtquelle S_2 gehörenden Strahlen in zwei Gruppen, je nachdem sie oberhalb oder unterhalb der vorhin erwähnten horizontalen Ebene reflektieren, und bezeichnen ihre Vektoren mit $(\mathfrak{A}_p)_2'$ und $(\mathfrak{A}_p)_2''$.

Nach dem vorhin Gesagten können wir diese Vektoren folgendermaßen ausdrücken:

$$(\mathfrak{A}_p)_1' = A_p \cos \left(2\pi \frac{t}{T} - 2\pi \frac{s_1}{\lambda} + \delta_p + \vartheta_p + \delta_p' + \nu_p \right);$$

$$(\mathcal{U}_p)_2' = A_p \cos \left(2\pi \frac{t}{T} - 2\pi \frac{s_2}{\lambda} + \delta_p + \vartheta_p + \delta_p' + \nu_p \right);$$

$$(\mathcal{U}_p)_1'' = A_p \cos \left(2\pi \frac{t}{T} - 2\pi \frac{s_1}{\lambda} + \delta_p + \vartheta_p + \delta_p' + \nu_p \right)$$

$$(\mathcal{U}_p)_2'' = A_p' \cos \left(2\pi \frac{t}{T} - 2\pi \frac{s_2}{\lambda} + \delta_p + \vartheta_p' + \delta_p' + \nu_p \right).$$

Jene Strahlen, deren Vektoren mit ' bezeichnet sind, werden miteinander und ebenso die mit '' bezeichneten miteinander interferieren. Da die Zylinderlinse die Lage der Strahlen umkehrt, erscheinen die Interferenzstreifen der mit ' bezeichneten Vektoren unterhalb, die Interferenzstreifen der mit '' bezeichneten Vektoren oberhalb des Gesichtsfeldes (vgl. die beigefügten photographischen Aufnahmen Taf. XIV).

Die Intensitäten der interferierten Strahlen sind:

$$J = C \left[2 A_p^2 \left(1 + \cos 2\pi \frac{s_1 - s_2}{\lambda} \right) \right],$$

$$J'' = C \left[A_p^2 + A_p'^2 + 2 A_p A_p' \cos \left(2\pi \frac{s_1 - s_2}{\lambda} + \vartheta_p' - \vartheta_p \right) \right].$$

In dem ersten Ausdruck ist das Produkt $A_p \cdot A_p = A_p^2$ immer positiv, hingegen kann das Produkt $A_p \cdot A_p'$ in dem zweiten Ausdruck entweder ein positives oder ein negatives Vorzeichen haben.

Die Amplitude der parallelen Komponente ändert nämlich beim Durchtritt durch den Polarisationswinkel ihr Vorzeichen, deshalb hat A_p' außerhalb des durch die zwei zur Reflexion an der Luft- bzw. an der Flüssigkeitsgrenze gehörenden Polarisationswinkel P und P' begrenzten Intervalles das gleiche Vorzeichen wie A_p , jedoch hat A_p' in dem zwischen P und P' liegenden Intervalle ein zu A_p entgegengesetztes Vorzeichen.

Beachtet man dies, so findet man für die extremen Werte von J' und J'' :

a) J' wird Maximum sein bei

$$\left(2\pi \frac{s_1 - s_2}{\lambda} \right)' = 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi \text{ usw.}$$

und Minimum bei

$$\left(2\pi \frac{s_1 - s_2}{\lambda} \right)' = \pm \pi, \pm 3\pi, \pm 5\pi \text{ usw.}$$

$\beta)a$ Außerhalb des Intervalles zwischen P und P' wird J'' maximale Werte aufnehmen, wenn:

$$\left(2\pi \frac{s_1 - s_2}{\lambda}\right)'' = \vartheta_p - \vartheta_p', \quad \vartheta_p - \vartheta_p' \pm 2\pi \text{ usw.}$$

und minimale Werte, wenn:

$$\left(2\pi \frac{s_1 - s_2}{\lambda}\right)'' = \vartheta_p - \vartheta_p' \pm \pi, \quad \vartheta_p - \vartheta_p' \pm 3\pi \text{ usw.}$$

$\beta)b$ Innerhalb des Intervalles zwischen P und P' wird J'' maximum sein bei

$$\left(2\pi \frac{s_1 - s_2}{\lambda}\right)'' = \vartheta_p - \vartheta_p' \pm \pi, \quad \vartheta_p - \vartheta_p' \pm 3\pi, \text{ usw.}$$

und minimum bei

$$\left(2\pi \frac{s_1 - s_2}{\lambda}\right)'' = \vartheta_p - \vartheta_p', \quad \vartheta_p - \vartheta_p' \pm 2\pi \text{ usw.}$$

Wir können deshalb das mit '' bezeichnete Interferenzsystem so auffassen, als ob es aus dem Interferenzsystem der mit ' bezeichneten Strahlen durch Verschiebung

$$(2) \quad \text{bzw. von} \quad \begin{aligned} x_p &= \vartheta_p - \vartheta_p' \\ x_p &= \vartheta_p - \vartheta_p' + \pi^1) \end{aligned}$$

in senkrechter Richtung zu den Interferenzstreifen entstanden wäre.

Diese Gleichungen stellen uns die Beziehung dar, welche zwischen der beobachteten Verschiebung und den absoluten Phasenänderungen der parallelen Komponente des an der Luft- und an der Flüssigkeitsgrenze reflektierten Lichtes besteht.

Die erste Formel ist *nur* dann anwendbar, wenn der Einfallswinkel i *außerhalb* des durch P und P' begrenzten Intervalles liegt, die zweite jedoch wenn er *zwischen* die beiden fällt.

2. Wenn wir die Phasenänderungen der senkrechten Komponente bestimmen wollen, dann müssen wir zuerst das Nicol'sche Prisma um das durchgehende Licht in einem Winkel von 90° drehen, so, damit seine kurze Diagonale vertikal zu stehen kommt. Jetzt hat A_s' bei jedem Einfallswinkel das gleiche

1) Theoretisch ist ebenso das *positive*, wie auch das *negative* Vorzeichen von π möglich. Die Beobachtungen aber, die ich demnächst veröffentlichen werde, zeigten, daß in der Wirklichkeit bei meinen Versuchen *nur* das *positive* Vorzeichen eine Bedeutung hat.

Vorzeichen mit A_1 , so daß wir es hier nur mit *einem einzigen Falle* zu tun haben. Hinsichtlich alles anderen bleibt der vorhin angeführte Gedankengang bezüglich dieses Falles gänzlich ungeändert, nur müssen wir für p überall s einsetzen. Deshalb lautet jetzt die Formel (2) für diese Verschiebung

$$(2^*) \quad x_s = \vartheta_s - \vartheta'_s.$$

Die bisherigen Resultate sind ganz unabhängig davon, ob die Flüssigkeit, an deren Grenze das Licht reflektiert wird, optisch dünner oder dichter ist als das Glas. In folgenden Betrachtungen müssen wir aber die beiden Fälle voneinander trennen.

a) Die Flüssigkeit ist optisch dünner als das Glas.

Aus den Formeln (2) und (2*) geht hervor, daß die Verschiebung zwischen den zwei Interferenzsystemen mit der Differenz der verschiedenen Phasenänderungen, die die Strahlen bei den Reflexionen an der Luft und an der Flüssigkeit erleiden, gleich sind. Nur die Verschiebung der parallelen Komponente *innerhalb* der zwei Polarisationswinkel bildet eine einzige Ausnahme.

Ist nämlich der Einfallswinkel größer als P , aber kleiner als P' , dann müssen wir zur Differenz der Phasenänderungen zwecks Bestimmung der Verschiebungen der Interferenzstreifen noch π hinzufügen.

Somit ist für die Bestimmung der Verschiebungen nur die Kenntnis der absoluten Phasenänderungen des Lichtes notwendig.

Ist die Reflexion eine *partielle*, so sind die absoluten Phasenänderungen bei jedem Einfallswinkel gleich 0, wird aber die Reflexion bei wachsendem Einfallswinkel eine *totale* sein, so werden sie gemäß der Fresnelschen Formeln (1) *verschiedene Werte* haben.

Bezeichnen wir den *Grenzwinkel der Totalreflexion* an der *Luftgrenze* mit Φ , dann sind

$$\text{im Intervalle} \quad 0 \leq i \leq \Phi \quad \vartheta_p = 0 \quad \vartheta_s = 0$$

dagegen aber

$$\text{im Intervalle} \quad \Phi < i \leq \frac{\pi}{2} \quad \vartheta_p \neq 0 \quad \vartheta_s \neq 0$$

und ebenso, wenn Φ' den *Grenzwinkel der Totalreflexion* an der *Flüssigkeitsgrenze* bedeutet, so sind

im Intervalle $0 \leq i \leq \Phi'$ $\vartheta_p' = 0$ $\vartheta_s' = 0$
 und im Intervalle $\Phi' < i \leq \frac{\pi}{2}$ $\vartheta_p' \neq 0$ $\vartheta_s' \neq 0$.

Da in den meisten Fällen $P < \Phi < P' < \Phi'$ ist, deshalb haben die Verschiebungen die folgenden Werte:

Im Intervalle $0 \leq i \leq P$ ist $x_p = 0$ $x_s = 0$
 " " $P \leq i \leq \Phi$ " $x_p = +\pi$ $x_s = 0$
 " " $\Phi \leq i \leq P'$ " $x_p = \pi + \vartheta_p$ $x_s = \vartheta_s$
 " " $P' \leq i \leq \Phi'$ " $x_p = \vartheta_p$ $x_s = \vartheta_s$
 " " $\Phi' \leq i \leq \frac{\pi}{2}$ " $x_p = \vartheta_p - \vartheta_p'$ $x_s = \vartheta_s - \vartheta_s'$.

Mit Hilfe der Werte von x_p bzw. von x_s können wir die zwei Kurven, die die Abhängigkeit der Verschiebungen vom Einfallswinkel darstellen, leicht konstruieren.

Im § 6 werden wir die Kurve eines speziellen Falles, der zu unseren Versuchen diene, abbilden. Hier wollen wir nur die Abhängigkeit im ganz Allgemeinen beschreiben.

Ist das Licht *senkrecht zur Einfallsebene polarisiert*, dann ist die Verschiebung x_p innerhalb des senkrechten Einfalls- und des Polarisationswinkels P überall 0, sie nimmt bei dem Polarisationswinkel sprunghweise den Wert $+\pi$ an, und behält diesen konstanten Wert so lange bei, bis der Einfallswinkel den Grenzwinkel der Totalreflexion Φ erreicht hat; hierauf nimmt sie stetig zu, erleidet beim Polarisationswinkel P wieder eine sprunghweise Änderung, und zwar reduziert sie sich *nur* auf die absolute Phasenänderung des total reflektierten Lichtes; bei wachsendem Einfallswinkel nimmt sie stetig zu, und endlich, wenn das Licht schon an der Flüssigkeitsgrenze auch eine totale Reflexion erleidet, nimmt sie bis 0 stetig ab.

Die Kurve, die der theoretischen Verschiebung x_p entspricht, hat also zwei singuläre Punkte (vgl. Fig. 5).

Ist aber das Licht *in der Einfallsebene polarisiert*, dann hat die Verschiebung x_s keine sprunghweise Änderung; sie ist bei partieller Reflexion überall gleich 0, bei der Totalreflexion an der Luftgrenze nimmt sie gemäß der Fresnelschen Formel zu, wenn aber der Einfallswinkel den Grenzwinkel Φ' erreicht hat, nimmt die Verschiebung wieder stetig bis 0 ab (vgl. Fig. 6).

b) Die Flüssigkeit ist optisch dichter als das Glas.

Die Reflexion an der Flüssigkeitsgrenze ist in diesem Falle bei jedem Einfallswinkel eine partielle. Die Werte von ϑ_p'

und ϑ_p ändern sich jetzt nicht mit dem Einfallswinkel. Sie sind nicht gleich Null, sondern sie haben den konstanten Wert von π .

Die Verschiebungen sind somit:

Im Intervalle	$0 \leq i \leq P$	ist	$x_p = -\pi$	$x_s = -\pi$
" "	$P \leq i \leq \Phi$	"	$x_p = 0$	$x_s = -\pi$
" "	$\Phi \leq i \leq P'$	"	$x_p = \vartheta_p$	$x_s = \vartheta_s - \pi$
" "	$P' \leq i \leq \frac{\pi}{2}$	"	$x_p = \vartheta_p - \pi$	$x_s = \vartheta_s - \pi$

Somit hätten wir unser Problem gelöst. Die allgemeine Theorie der Versuchsmethode wird, wie bereits erwähnt, folgen.

§ 6. Die Vergleichung der Theorie mit den Versuchsergebnissen.

Wir können die Phasendifferenz, die der Verschiebung der Interferenzstreifen entspricht, mit Hilfe der Formeln (1), (2), (2*) und mit den Brechungsexponenten des Glases und der Flüssigkeit auf rein theoretischem Wege bei jedem Einfallswinkel ausrechnen. Andererseits ist es auch möglich, diese Differenz mit dem Okularmikrometer experimentell zu bestimmen. Wir sind also imstande, auch die Theorie mit den Erfahrungen zu vergleichen.

Bei unseren Untersuchungen benützten wir als Flüssigkeit destilliertes Wasser. Da der Brechungsexponent des Wassers (1,331) kleiner ist als jener des Glases (1,526), so mußten wir uns in § 5 mit dem Falle a) befassen.

Es ergibt sich, daß der Grenzwinkel der Totalreflexion hinsichtlich des Brechungsexponenten von Glas gegen Luft (1,526) $40^\circ 57'$ beträgt, jener der Totalreflexion hinsichtlich des Brechungsexponenten von Glas gegen Wasser $\left(\frac{1,526}{1,331} = 1,147\right)$ $60^\circ 43'$. Deshalb sind nach der Fresnelschen Theorie die Werte von ϑ_p und ϑ_s bei kleineren Einfallswinkeln wie $40^\circ 57'$ überall Null. Hierauf nehmen sie mit wachsendem Einfallswinkel gemäß der Fresnelschen Formeln (1) stetig, aber nicht in gleichem Maße zu und erreichen beim streifenden Einfall einen Wert von 180° .

Tragen wir auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem die Einfallswinkel als Abszisse, die entsprechenden theoretischen Werte von ϑ_p bzw. ϑ_s als Ordinate auf, dann können wir die

an den
Phasen
zeichne
und 60

Ebe
Brechun
abgebild

Die
entsprec
zogen un

Annalen

zu dem Brechungsexponenten 1,526 gehörenden absoluten Phasenänderungen mit den in den Figg. 5 bzw. 6 ---- gezeichneten Kurven darstellen. Diese Kurven sind zwischen 0 und $60^{\circ} 43'$ stark ausgezogen.

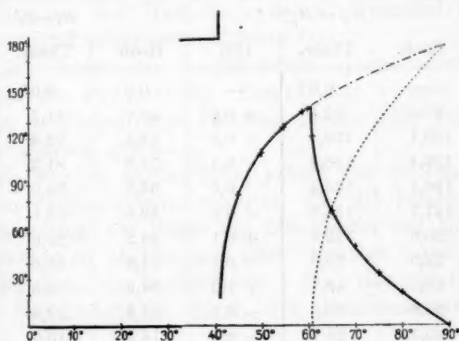


Fig. 5.

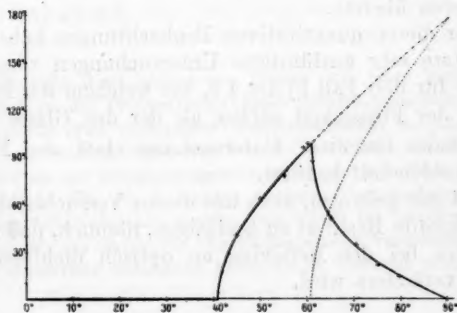


Fig. 6.

Ebenso sind die Abhängigkeiten des ϑ'_r und ϑ'_s , die dem Brechungsexponenten 1,147 entsprechen, mit den Kurven ---- abgebildet.

Die der theoretischen Verschiebung der Interferenzstreifen entsprechenden Kurven sind in unseren Figuren dick ausgezogen und mit den gemachten Beobachtungen zu vergleichen.

Wir haben die beobachteten Werte von $\vartheta_p - \vartheta_p'$ bzw. $\vartheta_p - \vartheta_p'$ in den Figuren mit + bezeichnet und dieselben in der folgenden Tabelle, um sie mit den berechneten Werten zu vergleichen, aufgenommen:

Einfallswinkel	$\vartheta_p - \vartheta_p'$			$\vartheta_p - \vartheta_p'$		
	Beob.	Theor.	Diff.	Beob.	Theor.	Diff.
40°	—	0,0°	—	0,0°	0,0°	0,0°
45	83,0°	82,4	+ 0,6°	40,9	41,2	- 0,3
50	110,1	110,4	- 0,3	64,4	63,4	+ 1,0
55	126,4	126,8	- 0,4	78,8	81,3	- 2,5
59	136,4	136,4	0,0	96,5	94,0	+ 2,5
60	137,7	138,5	- 0,8	99,0	97,1	+ 1,9
61	120,6	120,5	+ 0,1	88,2	85,0	+ 3,2
65	72,9	72,8	+ 0,1	51,8	51,5	+ 0,3
70	49,7	48,7	+ 1,0	34,9	34,8	+ 0,1
75	32,9	33,0	- 0,1	21,9	23,8	- 1,9
80	20,3	20,7	- 0,4	14,5	15,0	- 0,5

Wie wir sehen, stimmen die berechneten Werte mit den beobachteten überein.

Außer diesen quantitativen Beobachtungen habe ich auch noch weitere sehr ausführliche Untersuchungen vorgenommen und zwar für den Fall b) des § 5, bei welchem der Brechungsexponent der Flüssigkeit größer als der des Glases ist.

Ich habe für diese Untersuchung statt der Flüssigkeit Schwefelkohlenstoff benützt.

Es ist mir gelungen, auch mit diesen Versuchen das bereits früher bekannte Resultat zu bestätigen, nämlich, daß die Phase des Lichtes bei der Reflexion an optisch dichteren Medien um 180° verändert wird.

§ 7. Resultate.

1. Die bisherigen Resultate, welche sich mit den Phasenänderungen der Totalreflexion beschäftigen, habe ich beschrieben.

2. Auf Grund langwieriger und verschiedener Versuche arbeitete ich eine experimentelle Methode aus, welche geeignet ist, die absoluten Phasenänderungen des total reflektierten Lichtes bei beliebigem Einfallswinkel genau und leicht zu bestimmen.

Diese Anordnung scheint zur Untersuchung vieler anderer experimenteller Fragen geeignet zu sein.

3. Ich habe die elementare Theorie der Versuchsanordnung bekannt gemacht. Diese Theorie ist nur für jene Fälle, auf welche diese Arbeit sich bezieht, gültig, nämlich nur für die Untersuchungen der Hauptkomponenten (parallel und senkrecht) des total reflektierten Lichtes¹⁾.

4. Ich habe mit ausführlichen quantitativen Untersuchungen die Fresnelsche Theorie mit meinen Versuchsergebnissen verglichen und zwischen beiden eine vollkommene Übereinstimmung gefunden.

5. Es wurden ausführliche, jedoch nur qualitative Beobachtungen vorgenommen, wodurch die allbekannte Tatsache der Veränderung der Phase des Lichtes bei der Reflexion an optisch dichteren Medien um 180° bestätigt wurde.

6. Ich habe die Vorzeichenänderung der parallelen Komponente bei Durchtritt durch den Polarisationswinkel beobachtet.

Erstes Physikalisches Institut der Universität
Budapest.

1) Ich habe diese elementare Theorie mit jener Bedingung ausgeführt, daß an der Prismenfläche keine Oberflächenschicht vorhanden ist. Eine solche etwa vorhandene Oberflächenschicht hat nämlich innerhalb des untersuchten Bereiches nur in der Nähe des Polarisationswinkels des an der Flüssigkeitsgrenze reflektierten Lichtes einen merklichen Einfluß. Da ich in meinen weiteren Untersuchungen auch in dieser Frage näher eingehen werde, hielt ich es für zweckmäßig, schon hier, bevor ich die durch die Oberflächenschicht verursachten Phasenänderung quantitativ untersucht hatte, sie in Betracht zu nehmen.

(Eingegangen 10. September 1913.)

11. *Über ein Elektrometer hoher Empfindlichkeit, von G. Hoffmann.*

§ 1.

Kürzlich¹⁾ wurde eine Elektrometerform beschrieben, die geeignet erscheint, das bisher elektrischen Messungen zugängliche Gebiet zu erweitern. Das Instrument lehnt sich in seinen Prinzipien durchaus an die schon bekannten Formen an und verwendet eine Hilfsladung. Charakteristisch für die Wirkungsweise ist aber, daß es diese Hilfsladung nicht nur benutzt zur Steigerung der elektrostatischen Kräfte, sondern gewissermaßen das Prinzip des Hankelschen Elektrometers auf Instrumente mit Aufhängung übertragend, auch zu einer Kompensation der Richtkraft der Aufhängung in systematischer Weise heranzieht. Diese elektrostatische Astasierung erlaubt in einem gewissen Bereich der Skala die Gewinnung einer sehr erhöhten Empfindlichkeit sowohl für Ladungen wie für Potentialdifferenzen. Wie weit im speziellen Fall mit ihrer Steigerung hinaufgegangen werden kann, welcher Mindestabstand von der Labilität eingehalten werden muß, hängt nur ab von der Rücksicht auf die Geschwindigkeit der Einstellung und der Beseitigung störender Einflüsse. Der mechanische Aufbau²⁾ sucht durch stabile Konstruktion, Ausschließung von Luftströmungen innerhalb der Dose, die die Nadel enthält — bekanntlich bei Elektrometern hoher Empfindlichkeit eine sehr bedenkliche Störungsquelle des Nullpunktes — und andere konstruktive Eigenheiten Störungen im Instrument auf ein Minimum zu reduzieren; sichere Aufstellung, Konstanz der Hilfsladung, Gleichmäßigkeit der Temperatur des Beobachtungsraumes müssen hinzutreten, wenn hohe Astasierung Fortschritte bringen soll.

1) G. Hoffmann, Phys. Zeitschr. 13. p. 480 u. 1029. 1912.

2) Die Herstellung des Instrumentes hat E. Leybolds Nachf.-Köln übernommen.

Im folgenden wird eine Theorie des Instrumentes gegeben werden. Sie erweist sich nützlich zur Festlegung der Eigenschaften bestimmter benutzter Formen des Nadelsystems und gibt Anhaltspunkte für ihre weitere Ausgestaltung. Die Erfahrung hat gezeigt, daß im gleichen Instrument Veränderung der Nadelform das Gesamtverhalten stark beeinflußt, so daß je nach der Natur der Aufgabe der Messung die eine oder andere Nadel das Optimum des Verhaltens geben wird. Aus zahlreichen Messungen, die zur Untersuchung der Eigenschaften verschiedener Nadelformen unternommen wurden, sollen einige mitgeteilt und die Ableitung der „Nadelkonstanten“ an der Hand der Theorie erläutert werden.

Von einer eingehenden Beschreibung des mechanischen Aufbaus kann hier abgesehen werden. Die Ausführung, in der das Instrument zurzeit hergestellt wird, weicht nur in zwei Punkten von der durch die Abbildungen in der zweiten zitierten Veröffentlichung veranschaulichten Gestalt ab: der Torsionskopf ist stabiler gestaltet und die Schaltverbindung des spannungsempfindlichen Körpers mit der äußeren Zuleitung — Erdungskontakt — ist in das luftdicht abgeschlossene Innere des Instrumentes gelegt. Der Luftabschluß ist übrigens jetzt so vollkommen, daß ein mäßiges Vakuum dauernd im Innern aufrecht erhalten werden kann, was mit Rücksicht auf die völlige Beseitigung des „Reststromes“ von Bedeutung ist.

Als wesentliche Konstante eines Elektrometers pflegt man auch seine Kapazität zu bezeichnen. Es hat wohl Hr. Harms¹⁾ zuerst auf die besonderen Verhältnisse bei allen elektrostatischen Meßinstrumenten aufmerksam gemacht und eine Unterscheidung von wahrer und scheinbarer Kapazität eingeführt. Hr. J. del Pulgar und Hr. Wulf²⁾ unterscheiden in anderer Weise zwischen totaler und partieller Kapazität. Die aus den elektrostatischen Grundgleichungen in diesen Arbeiten abgeleiteten und experimentell geprüften Beziehungen zwischen Ladungs- und Spannungsempfindlichkeit geben nicht einfache Proportionalität zwischen diesen Größen, wie es einer konstanten (scheinbaren) Elektrometerkapazität entsprechen würde

1) F. Harms, Ann. d. Phys. 10. p. 816. 1903.

2) J. del Pulgar u. Th. Wulf, Ann. d. Phys. 30. p. 697. 1909.

sondern Formeln, die je nach der Art der Schaltung verschieden sind und bei Benutzung einer Hilfsladung stets diese Größe selbst enthalten.

Zur Bestimmung der Ladungsempfindlichkeit sind verschiedene Methoden ausgearbeitet. Die Verwendung von geladenen Tropfen¹⁾ für die bei geringen Potentialdifferenzen zwischen der Austrittsstelle und der Auffangstelle Quecksilber oder ein Elektrolyt²⁾ genommen werden muß, setzt immer eine Apparatur von über 10 cm Kapazität voraus, ist also bei sehr geringen Gesamtkapazitäten nicht geeignet; dasselbe gilt auch von der Benutzung von Zusatzkapazitäten, weil die Schaltverbindung einen wesentlichen Kapazitätsanteil darstellt. Ist keine Anordnung für piezoelektrischen Quarz vorhanden, die auch bei geringen Kapazitäten brauchbar scheint, so bleibt die von Harms angegebene Influenzierungsmethode, mit relativ einfachen Mitteln genaue Bestimmungen gestattend.³⁾ Nach seinem Vorgange habe ich die Anordnung der Influenzierungskapazität in der Weise durchgeführt⁴⁾, daß ein Draht von genau gemessener Dicke zentrisch in einem Zylinder angeordnet wurde; die Kapazität für die Längeneinheit ist dann aus den Dimensionen berechenbar und durch Messung mit zwei verschiedenen Drahtlängen läßt sich die Wirkung der Enden berücksichtigen.

§ 2. Theorie des Instrumentes.

Die Fig. 1 enthält die Darstellung des Elektrometers in schematischer Weise. 1 und 2 bezeichnen die Dosenhälften — da „bini“ je zwei bedeutet, und hier nur ein Paar vorhanden ist, so soll die Abkürzung „Duanten“ gewählt werden —, *H* den in Betracht kommenden Teil des Gebäuses. *H* trägt auch die Isolation für den spannungsempfindlichen Körper *KN*, dessen Nadel *N* in der Figur (1) aus der Normallage um 90° herausgedreht gezeichnet ist. Die Schaltverbindung für Spannungen ist bei *B* angedeutet. Der obere Teil *K* ragt

1) F. Harms, Ann. d. Phys. 10. p. 818. 1903.

2) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. 21. p. 252. 1906.

3) F. Harms, Phys. Zeitschr. 5. p. 47. 1904.

4) G. Hoffmann, Phys. Zeitschr. 13. p. 480. 1912.

als gerader Draht in den Zylinder *A*, an den beliebige Potentiale gelegt werden können.

Die Schaltung für die Hilfsspannung ist in verschiedener Weise ausführbar.

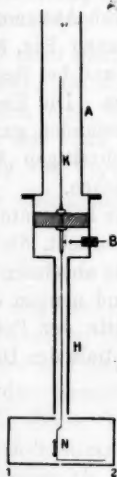


Fig. 1.

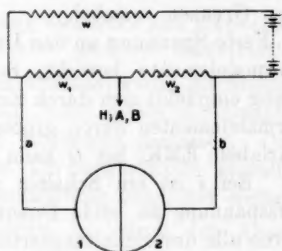


Fig. 2.

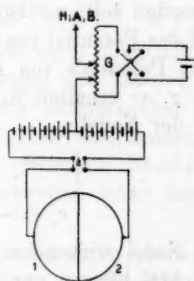


Fig. 3.

Entweder I. vgl. Fig. 2. An eine Batterie von kleinen Akkumulatoren sind die Widerstände w , w_1 und w_2 zu einem Stromkreis aneinandergeschlossen. Die Mitte von w_1 und w_2 ist mit H verbunden. A und B sind unmittelbar oder unter Zwischenschaltung einer elektromotorischen Kraft mit H in Verbindung. Von den beiden Enden von w_1 und w_2 ist nach den Duanten abgezweigt. Die Summe von w_1 und w_2 wird konstant gehalten. Die Schaltung ist bequem, wenn die Hilfsspannung leicht variabel sein soll, was durch Ändern von w mit einem Handgriff geschehen kann, also zum Ausprobieren eines neuen Systems, oder bei Messungen, die Verwendung verschiedener Empfindlichkeiten erfordern.

Ia. Anstatt die volle Spannung der Duanten durch Ab-

zweigen von Widerständen herzustellen, können bei a und b elektromotorische Kräfte eingefügt werden, Akkumulatoren oder noch besser Normalelemente, die den größeren Teil der Spannung hergeben. Auch dann ist noch die Empfindlichkeit in weiten Grenzen variabel.

II. Feste Spannung an den Duanten durch Akkumulatoren oder Normalelemente bewirkt, Schaltung nach Fig. 3. Die Anordnung empfiehlt sich durch Einfachheit und bei Benutzung von Normalelementen durch größte Konstanz. Die Einfügung einer variablen EMK. bei G kann unter Umständen ganz fortbleiben. Bei i ist ein Schalter zum gleichzeitigen Anlegen der Hilfsspannung an beide Duanten vorgesehen.

Durch alle drei Schaltungsarten wird eine konstante Potentialdifferenz zwischen den Duanten hervorgebracht, die mit V bezeichnet werden soll; verfügen wir über die absoluten Potentiale so, daß das Potential von H Null ist, und nennen die Abweichung des Potentials von H von der Mitte der Potentiale der Duanten γ , so erhalten wir (v_1, v_2 Potentiale des Duanten, v_0 Potential der Nadel):

$$(1) \quad \begin{cases} v_1 = \frac{V}{2} - \gamma \\ v_2 = -\frac{V}{2} - \gamma. \end{cases}$$

Die auf die Nadel wirkenden elektrostatischen Kräfte in der Duantenschachtel hängen nur ab von den Differenzen

$$\begin{aligned} v_1 - v_0 &= \frac{V}{2} - v, \\ v_2 - v_0 &= -\frac{V}{2} - v, \end{aligned}$$

wobei v die Summe:

$$(2) \quad v = v_0 + \gamma$$

bedeutet.

Es mag hier gleich vermerkt werden, daß die Abhängigkeit der Nadelstellung allein von der Summe $v_0 + \gamma$ zu einer bequemen Nullmethode führt. Jeder Änderung von v_0 kann durch eine entsprechende von γ begegnet werden. γ variiert bei Schaltung I und Ia durch Veränderung von w_1 und w_2 , proportional den Widerstandsänderungen, bei Schaltung II ist γ die durch Abzweigen von dem Rheostaten (G) eingeschaltete EMK. Die hierdurch erreichte völlig lineare Skala ist nament-

lich von Bedeutung bei hohen Empfindlichkeiten, weil die elektrostatische Astasierung nur in einem beschränkten Winkelbereich der Nadelstellung wirksam ist.

1. Ableitung der Beziehung zwischen den Kapazitätskoeffizienten, den Potentialen und der Nadelstellung.

Auf einer Skala in 1,5 m Abstand werde die Stellung der Lichtmarke, die die Lage der Nadel gegen die Duanten angibt, durch eine Größe s in Millimeter gemessen. Die Einführung von s an Stelle des Drehungswinkels gestaltet den Übergang von Formel zu Beobachtung möglichst einfach.

Die elektrostatische Energie ist durch den Ansatz gegeben:

$$(3) W = \frac{1}{2} C_0 v_0^2 + \frac{1}{2} C_1 v_1^2 + \frac{1}{2} C_2 v_2^2 + C_{01} v_0 v_1 + C_{02} v_0 v_2 + C_{12} v_1 v_2.$$

Die hier eingehenden Potentiale sind nicht unmittelbar identisch mit den aus den Stromverzweigungen und äußeren EMK. sich berechnenden Potentialen, sondern unterscheiden sich durch die an den Grenzflächen Metall-Luft bestehenden Potentialsprünge. Diese können durch geeignete Kombination von Messungen bestimmt werden; einstweilen sehen wir von diesen Unterschieden ab.

Die Größe der drehend wirkenden elektrostatischen Kräfte bei konstanten Potentialen im Sinne wachsenden s wird gemessen durch $+dW/ds$. Die Differentiation nach s durch angesetzten Strich bezeichnet:

$$(4) \left\{ \begin{aligned} W' &= \frac{1}{2} C_0' v_0^2 + \frac{1}{2} C_1' v_1^2 + \frac{1}{2} C_2' v_2^2 \\ &+ C_{01}' v_0 v_1 + C_{02}' v_0 v_2 + C_{12}' v_1 v_2. \end{aligned} \right.$$

Zwischen den C_{ht}' bestehen gewisse Beziehungen, die sich aus den folgenden Bedingungen heraus ergeben:

1. Die durch (4) angezeigte Kraft soll unabhängig davon sein, ob alle Potentiale um den gleichen Betrag erhöht werden; hieraus fließen die beiden Beziehungen:

$$(5) \left\{ \begin{aligned} 0 &= C_0' v_0 + C_1' v_1 + C_2' v_2 + C_{01}' v_0 + C_{01}' v_1 \\ &\quad + C_{02}' v_0 + C_{02}' v_2 + C_{12}' v_1 + C_{12}' v_2, \\ 0 &= \frac{1}{2} C_0' + \frac{1}{2} C_1' + \frac{1}{2} C_2' + C_{01}' + C_{02}' + C_{12}'. \end{aligned} \right.$$

2. Aus $W' = 0$ für

$$\begin{aligned} v_1 = v_2 = 0, \quad v_0 \neq 0, \\ v_1 = v_2 \neq 0, \quad v_0 = 0 \end{aligned}$$

folgt ferner

$$(6) \quad \begin{cases} 0 = C_0', \\ 0 = \frac{1}{2} C_1' + \frac{1}{2} C_2' + C_{12}'. \end{cases}$$

Die Verknüpfung gibt

$$(7) \quad \begin{cases} C_0' = 0, \\ C_{12}' = -\frac{C_1' + C_2'}{2}, \\ C_{01}' = -\frac{C_1' - C_2'}{2}, \quad C_{02}' = +\frac{C_1' - C_2'}{2}. \end{cases}$$

Der allgemeine Ansatz für W' vereinfacht sich dann zu

$$(8) \quad W' = \frac{v_1 - v_2}{2} (C_1' (v_1 - v_0) - C_2' (v_2 - v_0))$$

und unter Benutzung der Bezeichnungen (1) und (2)

$$(8') \quad W' = \frac{V}{2} \left(V \frac{C_1' + C_2'}{2} - v (C_1' - C_2') \right).$$

Die elektrostatische Kraft W' erweist sich also bei Bestehen der Bedingungen nur abhängig von den beiden Kapazitätskoeffizienten C_1 und C_2 . Von den beiden genannten Bedingungen ist die erste erfüllt, wenn sich die Nadel in einem geschlossenen Feld befindet, so daß alle Kraftlinien, die von der Nadel ausgehen, auf die Duanten oder die Hülle H fallen, was im vorliegenden Falle weitgehend erfüllt ist, die zweite, wenn die Drehungsachse der Nadel mit der Symmetrielinie der Duantenschachtel zusammenfällt, was sich durch genaues Horizontieren und Justieren der Aufhängung erreichen läßt, und der durch die Spaltung der Duantenschachtel bedingte Schlitz keinen merklichen Effekt gibt, auch dieses durch Schlitzweite von ca. 0,1 mm genügend angenähert.

Setzen wir nun die Kapazitätskoeffizienten in nach Potenzen von s fortschreitenden Reihen an:

$$(9) \quad \begin{cases} C_1 = C_1^0 + a_1 s + \frac{b_1}{2!} s^2 + \frac{c_1}{3!} s^3 + \dots, \\ C_2 = C_2^0 + a_2 s + \frac{b_2}{2!} s^2 + \frac{c_2}{3!} s^3 + \dots, \end{cases}$$

so erhalten wir für W' die Reihe:

$$(10) \quad \left\{ W' = \frac{V}{2} \left[V \frac{a_1 + a_2}{2} - v(a_1 - a_2) + s \left(V \frac{b_1 + b_2}{2} - v(b_1 - b_2) \right) + \frac{s^2}{2!} \left(V \frac{c_1 + c_2}{2} - v(c_1 - c_2) \right) + \dots \right] \right.$$

Die Formel vereinfacht sich bedeutend, wenn die Duanten symmetrisch wirken, so daß

$$(11) \quad (C_1)_{s=+m} = (C_2)_{s=-m}$$

für beliebige Werte von m ; dann werden die Reihen

$$(9) \quad \begin{cases} C_1 = C_1^0 - a s + \frac{b}{2!} s^2 - \frac{c}{3!} s^3 \pm \dots, \\ C_2 = C_2^0 + a s + \frac{b}{2!} s^2 + \frac{c}{3!} s^3 + \dots, \end{cases}$$

$$(10') \quad W' = \frac{V}{2} \left[2va + sVb + \frac{s^2}{2!} 2vc + \frac{s^3}{3!} Vd + \dots \right].$$

Dieser Kraft W' wirkt die Torsionskraft der Aufhängung entgegen, die wir mit s proportional ansetzen. Die Ruhelage ergibt sich durch Gleichsetzung der Kräfte:

$$(12) \quad Rs = \frac{V}{2} \left(2va + sVb + \frac{s^2}{2!} 2vc + \frac{s^3}{3!} Vd + \dots \right)$$

oder nach v aufgelöst:

$$(12') \quad v = \frac{\left(\frac{2R}{V} - bV \right) s - \frac{s^3}{3!} Vd - \frac{s^5}{5!} Vf - \dots}{2 \left(a + \frac{s^2}{2!} c + \frac{s^4}{4!} e + \dots \right)}.$$

Durch den Ansatz (11) ist über den Nullpunkt der Zählung von s so verfügt, daß er mit der Nadelstellung, in der die Duanten symmetrisch wirken, zusammenfällt; ebenso fordert die Gleichung (12), daß die Torsionskraft für $s = 0$ Null wird. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so tritt in Gleichung (12') noch eine additive Konstante im Zähler hinzu.

Die Gleichung (12') stellt den bei symmetrisch wirkenden Duanten allgemeinsten Ansatz für die Beziehungen zwischen v , V und s dar. Das Verhalten eines speziellen Nadelsystems wird durch die Konstanten der Entwicklung charakterisiert, die sich experimentell bestimmen lassen. Die Umgebung des Punktes $s = 0$, die für Benutzung des Instrumentes vorzugsweise in Betracht kommt, kann aus den Anfangsgliedern der Reihen beurteilt werden. So erhalten wir:

Der reziproke Wert der Spannungsempfindlichkeit $S = dv/ds$ nimmt für $s = 0$ den einfachen Ausdruck an

$$(13) \quad S_0 = \left(\frac{dv}{ds} \right)_{s=0} = \frac{1}{a} \left(\frac{R}{V} - \frac{b}{2} \right).$$

S besitzt an dieser Stelle zugleich einen Extremwert, denn es ist

$$\left(\frac{d^2 v}{ds^2} \right)_{s=0} = 0.$$

Praktisch kommt nur der Fall in Betracht, daß S ein Minimum und damit die Spannungsempfindlichkeit ein Maximum erreicht. Die Größe dieses Maximums hängt ab von dem Werte der Hilfsspannung V . S_0 wird gleich Null für

$$(14) \quad V_m^2 = \frac{2R}{b}.$$

V_m gibt den Grenzwert für die Hilfsspannung, der stabiler Einstellung für $s = 0$ entspricht.

Die Änderung des reziproken Wertes der maximalen Spannungsempfindlichkeit mit der Hilfsspannung in der Nähe des Labilitätspunktes ist gegeben durch

$$(15) \quad \left(\frac{dS_0}{dV} \right)_{V=V_m} = -\frac{b}{a}.$$

Die Darstellung von (13) in einer Kurve und numerische Werte für die Koeffizienten sind auf p. 1216 u. 1217 gegeben.

2. Ableitung der Beziehung zwischen Ladung und Nadelstellung.

Wir nehmen an, daß am Zylinder A ein kommutierbares Potential v_a angelegt ist (vgl. Fig. 1) und die Kontaktverbindung bei B aufgehoben ist.

Bezeichnet e_0 die Ladung von KN , C_{0a} den Kapazitätskoeffizienten zwischen A und KN , so ist:

$$(16) \quad e_0 = C_0 v_0 + C_{01} v_1 + C_{02} v_2 + C_{0a} v_a.$$

Wird nun v_a in $-v_a$ verändert, so resultiert die zweite Beziehung

$$e_0 = C_0^* v_0^* + C_{01}^* v_1 + C_{02}^* v_2 - C_{0a} v_a,$$

in der durch beigefügten Stern diejenigen Größen ausgezeichnet sind, deren Werte sich ändern. Durch Subtraktion folgt

$$2C_{0a} v_a = C_0^* v_0^* - C_0 v_0 + (C_{01}^* - C_{01}) v_1 + (C_{02}^* - C_{02}) v_2.$$

Die Influenzierung wirkt ebenso wie die Hinzufügung einer Elektrizitätsmenge von der Größe $e = 2C_0 a v_a$ zu e_0 .

Von den Kapazitätskoeffizienten ist zunächst C_0 unabhängig von s (vgl. Gleichung (7), Zeile 1) und durch Einführung der Bezeichnungen (1) und (2) ergibt sich:

$$(17) \quad \begin{cases} e = C_0(v^* - v) + \frac{V}{2} [C_{01}^* - C_{02}^* - (C_{01} - C_{02})] \\ \quad - \gamma [C_{01}^* + C_{02}^* - (C_{01} + C_{02})]. \end{cases}$$

Aus (7) folgt ferner sofort:

$$(18) \quad C_{01}' + C_{02}' = 0; \quad C_{01}' - C_{02}' = -(C_1' - C_2')$$

und hieraus für die Gleichung (17) mit Benutzung der Reihen (9) und (9')

$$C_{01}^* + C_{02}^* - (C_{01} + C_{02}) = 0,$$

$$C_{01}^* - C_{02}^* - (C_{01} - C_{02}) = -(a_1 - a_2)(s^* - s) - \frac{b_1 - b_2}{2!}(s^{*2} - s^2)$$

und im Falle der Symmetrie

$$C_{01}^* - C_{02}^* - (C_{01} - C_{02}) = 2a(s^* - s) + \frac{2c}{3!}(s^{*3} - s^3) + \dots$$

Dann wird die Gleichung für e

$$e = C_0(v^* - v) + V \left[a(s^* - s) + \frac{c}{3!}(s^{*3} - s^3) + \dots \right].$$

Setzen wir nun für $e = 0$, $v = 0$, $s = 0$ fest, so ist

$$(19) \quad e = C_0 v + V \left[a s + \frac{c s^3}{3!} + \dots \right]$$

und den Wert für v eingesetzt:

$$(20) \quad e = C_0 \frac{\left(\frac{2R}{V} - bV \right) s - \frac{s^3}{3!} V d - \dots}{2 \left(a + \frac{s^2}{2!} c + \dots \right)} + V \left(a s + \frac{c s^3}{3!} + \dots \right).$$

Ganz analog wie im Falle der konstanten Potentiale finden wir für das Verhalten in der Umgebung von $s = 0$ (reziproke Ladungsempfindlichkeit mit L bezeichnet):

$$(21) \quad L_0 = \left(\frac{de}{ds} \right)_{s=0} = C_0 \frac{dv}{ds} + Va.$$

$$(22) \quad L_0 = C_0 S_0 + Va = \frac{C_0}{a} \left(\frac{R}{V} - \frac{bV}{2} \right) + aV.$$

Für $V = V_m$ wird

$$(23) \quad L_0 = + V_m a.$$

Die Ladungsempfindlichkeit wird also nicht zugleich mit der Spannungsempfindlichkeit unendlich, sondern steigt nur auf den Betrag $1/V_m a$, ist dann unabhängig von C_0 .

Durch weitere Steigerung der Hilfsspannung wird die Spannungsempfindlichkeit negativ, und die Ladungsempfindlichkeit wird unendlich für

$$(24) \quad V_n^2 = \frac{C_0 R}{\frac{1}{2} b C_0 - a^2}.$$

Auch dieser Bereich ist praktisch benutzbar.

3. Messung von Elektrizitätsmengen durch Kompensation.

Für die Messung von Elektrizitätsmengen erlaubt die Schaltung eine bequeme Kompensationsmethode. Tritt auf den Körper KN eine Elektrizitätsmenge über, so kann der entstandene Ausschlag durch Änderung von γ kompensiert werden. Die zugehörigen Formeln sind leicht angebbbar. Da die Nadelstellung nach der Kompensation die alte ist, so ändern sich jetzt nicht die Kapazitätskoeffizienten, sondern nur die Potentiale. So erhalten wir:

$$(25) \quad \begin{cases} e_0 = C_0 v_0 + C_{01} v_1 + C_{02} v_2 + C_{0a} v_{0a}, \\ e_0 = C_0 v_0^* + C_{01} v_1^* + C_{02} v_2^* - C_{0a} v_{0a}, \\ 2 C_{0a} v_{0a} = C_0 (v_0^* - v_0) + C_{01} (v_1^* - v_1) + C_{02} (v_2^* - v_2). \end{cases}$$

Es ist

$$\begin{aligned} v_0 &= v - \gamma, & v_0^* &= v - \gamma^*, \\ v_1 &= \frac{V}{2} - \gamma, & v_1^* &= \frac{V}{2} - \gamma^*, \\ v_2 &= -\frac{V}{2} - \gamma, & v_2^* &= -\frac{V}{2} - \gamma^*. \end{aligned}$$

Hieraus folgt

$$(26) \quad e = 2 C_{0a} v_{0a} = (C_0 + C_{01} + C_{02})(\gamma - \gamma^*).$$

Der Vorteil dieser Kompensationsmethode liegt in der Erzielung einer vollkommen linearen Skala. Die in dem Kapazitätsfaktor auftretenden Glieder C_{01} und C_{02} sind negativ. Ihre Summe ist gleich der Kapazität der Nadel (N) innerhalb der Duantenschachtel, die verbleibende Kapazität ist also die Kapazität von K innerhalb des Zylinders A und der Aufhängung innerhalb der Hülle H . Daß die Kapazität der Nadel in der Endformel hier nicht erscheint, ist verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß bei vollkommener Kompensation die Kraftlinienverteilung in der Duantenschachtel mit der vor Auftreten der Ladung ur-

sprünglich vorhandenen gleich sein muß. Dagegen ist für die Empfindlichkeit der Methode diese Kapazität wesentlich.

Die vorstehend entwickelten Formeln unterscheiden sich nur durch die Hinzufügung höherer Glieder in den Reihen für die Kapazitätskoeffizienten von den Formeln für das Quadrantelektrometer in Nadelschaltung. Hat dessen Nadel Idealgestalt, d. h. ist sie ein exakter Kreissektor und befindet sich in genau zentrierter Lage, so werden die höheren Glieder der Reihen erst bei großen Winkelbewegungen merklich. In der Umgebung $s = 0$ (Symmetrielage) werden die Verhältnisse durch Beschränkung auf das lineare Glied dargestellt und die Formeln (13) und (22) nehmen für das Quadrantelektrometer die Gestalt an

$$(27) \quad S_0 = \frac{R}{aV},$$

$$(28) \quad L_0 = C_0 \frac{R}{aV} + aV.$$

J. del Pulgar und Th. Wulf haben darauf hingewiesen, daß die Nadelschaltung für die Messung von Elektrizitätsmengen besonders empfehlenswert scheint, weil die Totalkapazität konstant ist (vgl. die Ausführungen l. c. p. 709). Die Einführung der reziproken Ladungsempfindlichkeit (L_0), also des Wertes eines Skalenteiles in Elektrizitätsmengen, gestaltet die Formel besonders übersichtlich; wäre die Kapazität des Elektrometers konstant, so bestände einfach die Beziehung

$$L_0 = C_0 S_0,$$

es tritt jedoch das Glied aV hinzu, das die bei der Nadelbewegung durch die influenzierende Wirkung der Quadranten gebundene Elektrizitätsmenge berücksichtigt. Bei größeren Werten der Hilfsspannung kann dieser Anteil von überwiegender Größe sein. Durch Steigerung von V nimmt S_0 unbegrenzt ab, dagegen erreicht L_0 ein Minimum (Maximalempfindlichkeit), um dann wieder anzusteigen.

Das faktische Verhalten eines Quadrantelektrometers bei beliebiger Steigerung der Hilfsspannung wird durch die Formeln (27), (28) bekanntlich nicht gegeben. Es treten eben doch durch Abweichung der Nadel von Idealgestalt und -lage Glieder höherer Ordnung hervor und je nach Vorzeichen des Koeffizienten b in unserer Bezeichnung (13) strebt S_0 der Null

zu oder steigt nach Durchlaufen eines Minimums wieder an. Die Verhältnisse sind ganz analog auch bei der Quadrantschaltung, das unproportionale Ansteigen der Spannungsempfindlichkeit mit der Hilfsspannung ist z. B. aus der Kurve in einer Arbeit von Hrn. Müllly¹⁾ zu ersehen (hier ist also positiv).

Für das vorliegende Instrument, das gerade diese Wirkung des b -Gliedes benutzt, ist zu erstreben, daß alle weiteren Glieder möglichst klein sind, damit der Bereich maximaler und gleichmäßiger Empfindlichkeit möglichst ausgedehnt ist. Während die Werte dieser höheren Glieder nur durch das Experiment ermittelt werden können, lassen sich wenigstens für die beiden ersten Glieder die bestimmenden Faktoren übersehen.

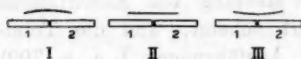


Fig. 4.

gemessene Flächenstück in Betracht. Die zugehörige Kapazitätsänderung ist gleich

$$\frac{\varrho^2 \vartheta}{2} \cdot \frac{1}{4\pi \delta}.$$

Nehmen wir für ϱ und δ als Einheit das Millimeter, rechnen die Kapazität in Zentimeter und führen statt ϑ das zugehörige ϑ ($\vartheta = s/3000$) ein, so erhalten wir die Formel

$$(29) \quad a = 1,325 \cdot 10^{-6} \frac{\varrho^2}{\delta},$$

die eine Abschätzung von a erlaubt bei gegebenen Dimensionen der Nadel. (Beim Quadrantenelektrometer haben wir einen Doppelsektor und außerdem wirken nicht nur die unteren, sondern auch die oberen Flächen; ist die Nadel in der Mitte der Dose, so tritt dann also der Faktor 4 noch hinzu.)

Ist der Nadelsektor nicht eben, sondern leicht gekrümmt,

1) C. Müllly, Phys. Zeitschr. 14. p. 237. 1913.

etwa Teil einer Kegelfläche, deren Spitze bei o liegt, so wird neben a der Koeffizient b merklich und zwar ist je nach dem Sinn der Krümmung das Vorzeichen von b bestimmt. Von der Seite gesehen ist die Nadel gegen die Duanten dann durch die Bilder I bis III Fig. 4 gekennzeichnet.

Daß bei wachsender Feldstärke zwischen 1 und 2 die Nadel bei III stabil bleibt, bei I labil wird, ist bei Überlegung des Kraftlinienverlaufes leicht ersichtlich: die Kraftlinien ziehen sich von 1 über die Nadel nach 2. Die Nadel strebt sich so einzustellen, daß ihre Fläche den stärksten Teilen des Feldes möglichst nahe kommt. Dies ist bei III in der Symmetrielage der Fall, dagegen liegt bei I die Symmetrielage als Punkt labilen Gleichgewichtes zwischen den zwei stabilen Lagen, die dann eingenommen werden, wenn die Kanten der Nadel sich den Trennungslinien der Duanten nähern.

Ebenso wie eine Wölbung der Nadel wie bei I wirkt auch eine Öffnung.

Schließlich kann auch die Ausgestaltung der seitlichen Begrenzungen zur Formung der Eichkurve herangezogen werden.

Die günstigste Form ist offenbar auch abhängig von der Höhe der Nadel über den Duanten. Systematischen Untersuchungen über den Einfluß der Krümmung, Umrandungskurve usw. auf experimentellem Wege steht der Umstand erschwerend gegenüber, daß es sich bei praktisch wertvollen Systemen immer um sehr leichte und darum schwer exakt zu formende Metallfolien handelt. Es scheint jedoch auch angängig, die Fragen dadurch weiter zu behandeln, daß kräftigere und nötigenfalls vergrößerte Modellnadeln untersucht werden.

§ 3. Beispiele von Nadelformen.

1. Die anfänglich benutzte Nadelform war ein aus einem Streifen dünner Platinfolie gebogener Winkel, an dessen vertikalem Teil ein Stück Spiegel befestigt war. Bei diesem schmalen System ist der Winkelbereich maximaler Empfindlichkeit sehr begrenzt. Die Herstellung in dieser Ausführung ist einfach und es können extrem leichte Nadeln vom Gewicht

der Größenordnung 1 mg gefertigt werden. Die Befestigung des Spiegels durch Kitt oder Leim führt leicht zu Störung der optischen Eigenschaften. Versuche über Befestigung durch Löten mit Woodscher Legierung sind in Aussicht genommen. (Fig. 5, Nr. 1.)

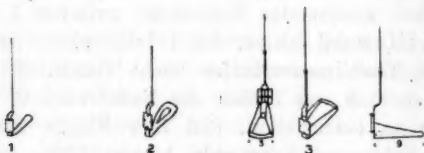


Fig. 5.

2. Als Ausgangsmaterial für die zweite Art von Nadeln dient Platiniridiumdraht von 0,1 mm Durchmesser. Durch Zusammenschweißen und nachträgliches Aushämmern zu einer Folie von etwa 0,01 mm Dicke lassen sich Formen von der durch Fig. 5, Nr. 2 in dieser Arbeit und Fig. 4 in Phys. Zeitschr. 13. p. 1031. 1912 veranschaulichten Art gewinnen. Der maximale Empfindlichkeitsbereich ist verbreitert. Der Spiegel ist durch einen aus feinstem Pt-Draht geformten Halter befestigt.

Sowohl bei 1. wie 2. ist die Größe des Koeffizienten α klein. Hohe Empfindlichkeit muß also durch sehr feine Aufhängung, kleines R , oder starkes Herangehen an die Labilitätsgrenze erreicht werden. Wegen der geringen Trägheit der Systeme bleibt die Länge der Schwingungsperiode trotzdem im Zeitraum einiger Sekunden. Zu größeren Werten von α und weiterer Verbreiterung des Maximalbereichs gelangt man durch Benutzung der Systemgattung 3.

3. Systeme, hergestellt durch Falten und Schweißen von Pt-Ir-Folie. Durch Faltung und Schweißung lassen sich relativ ausgedehnte und doch hinreichend starre Formen gewinnen. Die Gewichte steigen freilich leicht auf ca. 5 mg. Zweckmäßig ist es, die Nadeln durch zentrales Beschweren zu stabilisieren. Bei Verwendung einer kleinen Goldkugel wird das Trägheitsmoment nur unbedeutend beeinflusst. Da bei dieser Vergrößerung auch ein Anwachsen des Spiegels gestattet ist, so ist bei diesen Systemen die Ablesemarke verdeutlicht (vgl. die Bemerkung auf p. 1220 und Fig. 5, Nr. 3).

Zu dieser dritten Gattung gehört die im folgenden näher beschriebene Nadel.

System Nr. 7, hergestellt im Mai 1913.

Länge des Suspensionsdrahtes 50 mm, Dicke 0,005 mm Wollastondraht. Material der Nadel: Platin-Iridiumfolie von 0,0025 mm Stärke, zentral verstärkt durch Folie 0,005 mm; Platin-Iridiumdraht 0,1 mm; für den Spiegelhalter 0,025 mm starker Draht. Zusammengefügt durch Schweißen ohne Löt-mittel. Untere Fläche leicht konkav. Formgebung durch Umlegen um eine Zinnform. Die Form ist mit einer Musterung versehen (quadriert), um ein festeres Anpassen der Folie an die Form zu erreichen; die entstehende Rippung wirkt außerdem versteifend. Die Wölbung der Fläche der Zinnform entspricht einem Zylinder von etwa 50 mm Durchmesser. Gewicht der Folie und der Drahtteile 5 mg. Gewicht der Beschreibung (Goldkugeln) 10 mg, des Spiegels 2 mg. (Vgl. die Maßangaben in Millimeter in der Fig. 5, Nr. 3.)

Die Folie wird beim Schweißen stark ausgeglüht und auch nach der Formgebung bis zu heller Gelbglut erhitzt. Das Metall bleibt trotzdem ziemlich hart und steif. Immerhin ist zu erwarten, daß sich beim Glühen mechanische Spannungen ausgleichen.

Die Prüfschaltung wurde nach 1. hergestellt. Zur Erzeugung der Hilfsspannung diente ein Kasten einer Hochspannungsbatterie von einer Amperestunde Kapazität bei 0,1 Ampere maximalem Entladestrom.

Gesamte Spannung 80,7 Volt.

Als Abzweigwiderstände für w_1 und w_2 wurden zwei Rheostaten mit Siemenseinheiten verwandt. Die Spannungsstufen wurden durch Umstöpseln von Widerstandseinheiten oder deren Vielfachen hergestellt, wie dies aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Die in der Tabelle wiedergegebenen Zusammenhänge zwischen Spannung und Skalenteilen sind in der Fig. 6 veranschaulicht. Es sind einige typische Eichkurven ausgewählt. Für alle Empfindlichkeiten geringer als 1 Volt = 1000 mm ($\beta_0 > 1 \cdot 10^{-3}$) ist die Beziehung innerhalb des Intervalls von 300 Skalenteilen fast linear. Die Kurve I entspricht diesem Gebiet. Mit Steigerung der Hilfsspannung gelangen wir zu

Eichung auf Spannungen von System Nr. 7.

Abstand Nadel-Duantenfläche 0,7 mm.

$$W_1 = 9000 + a, \quad W_2 = 10\,000 - a. \quad (\text{Siemensseinheiten.})$$

 W = Vorschaltwiderstand; V = Potentialdifferenz der Duanten.

I		II		III		IV	
$W = 25\,500 \, \Omega$		$W = 15\,000 \, \Omega$		$W = 14\,000 \, \Omega$		$W = 13\,000 \, \Omega$	
$V = 32,2 \text{ Volt}$		$V = 43,8 \text{ Volt}$		$V = 45,2 \text{ Volt}$		$V = 46,7 \text{ Volt}$	
a	s	a	s	a	s	a	s
800	321,5	796	322,0	790	336,0	790	340,0
880	273,0	798	314,0	792	329,0	792	333,0
880	222,0	800	304,5	794	320,5	794	323,0
890	170,0	802	275,0	796	309,5	796	312,0
920	124,0	804	229,5	798	294,5	798	280,0
		806	194,0	799	285,5	794,5	184,0
		808	178,0	800	269,0	795	179,5
		810	167,0	800	195,0	796	168,0
		812	157,0	801	178,0	797	160,5
		814	149,5	802	170,0	898	154,0
		816	142,0	804	157,0	800	142,0
		820	129,0	806	148,0	802	132,5
				808	139,5	804	124,5
				810	132,0	806	117,5
				812	125,5	808	111,0
				814	119,0	810	105,0
				816	113,0		
				820	103,0		
$S_0 = +1,03 \cdot 10^{-3}$		$= +0,098 \cdot 10^{-3}$		$(-0,0234 \cdot 10^{-3})$		$(-0,153 \cdot 10^{-3})$	
$1/S_0 = 974$		11 600					

Kurven mit S-förmiger Gestalt. Bei II ist S_0 rund gleich 10^{-3} , bei den beiden anderen Kurven ist das Mittelgebiet labil, S_0 hat hier negative Werte.

Eichung auf Ladungen.

Die absolute Bestimmung der Ladungsempfindlichkeit wurde, wie erwähnt, nach der Influenzierungsmethode ausgeführt. Innerhalb des Zylinders A (10,0 mm lichte Weite) befindet sich zentrisch an KN befestigt ein Draht (0,0805 mm Durchmesser). Die Kapazität für den Zentimeter Länge be-

rechn
zu q
messu
 $h'' = 2$

in bei
gebene
Feldve
beeinfl
I und
pliziert
werden

Be
 $\pm 0,10$

rechnet sich der Formel des Zylinderkondensators entsprechend zu $q = 0,199$. Bei der ersten Reihe der Influenzierungsmessungen war die Drahhöhe $h^I = 14,65$ cm, bei der zweiten $h^{II} = 8,20$ cm. Der Zylinder A war so lang gewählt, daß er

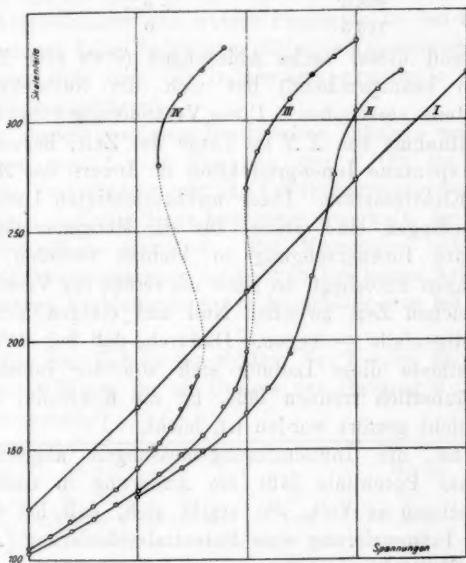


Fig. 6.

in beiden Fällen den Draht weit überragte. Bei den angegebenen Abmessungen darf vorausgesetzt werden, daß die Feldverteilung an den beiden Enden sich nicht gegenseitig beeinflußt. Die Differenz der Influenzierungskapazitäten im Falle I und II kann daher gleich der Differenz der Längen, multipliziert mit der Kapazität pro Längeneinheit, angenommen werden. So erhalten wir

$$Q = C_{oa}^I - C_{oa}^{II} = (h^I - h^{II}) \cdot q = 1,27 \text{ cm.}$$

Beispiel einer Influenzierungsmessung. Influenziert mit $\pm 0,102$ Volt. Kontakt bei B aufgehoben.

Einstellung	Spannung an
s	Δ
187,0	0
166,2	$-v_{oa}$
208,0	$+v_{oa}$
166,0	$-v_{oa}$
208,0	$+v_{oa}$
186,5	0

Während dieser sechs Ablesungen (etwa eine Zeit von 2 Minuten beanspruchend) hat sich die Nullstellung um 0,5 Skalenteile verschoben. Diese Veränderung rührt her von Ladungsaufnahme von KN im Laufe der Zeit, hervorgerufen durch die spontane Ionenproduktion im Innern des Zylinders und des Elektrometers. Diese unbeabsichtigten Ladungsaufnahmen bedingen eine Grenze für die Meßgenauigkeit. Da die gesamte Ionenerzeugung in kleinen Gefäßen starken Schwankungen unterliegt, so kann die Größe der Verschiebung in der gleichen Zeit zwischen Null und einigen Millimetern — ungünstigenfalls — liegen. Dadurch, daß bei der Influenzierungsmethode diese Ladung sich von der influenzierten Ladung säuberlich trennen läßt, ist die Kontrolle, daß die Messung nicht gestört worden ist, leicht.

Die an die Influenzierungsmessungen angeschlossene Eichung auf Potentiale läßt die Änderung in Skalenteilen $[\Delta s]$ umrechnen in Volt. So ergibt sich, daß bei der vorstehenden Influenzierung eine Potentialveränderung $[\Delta v]$ von 60,2 mV (Millivolt) entsteht.

Für die Influenzierung II wird am besten das Influenzierungspotential so abgeglichen, daß ungefähr der gleiche Ausschlag wie bei I entsteht. Dann fallen alle Schwierigkeiten wegen Inhomogenität der Skala usw. fort.

So erhalten wir die Gleichungen:

$$2C_{oa}^I \cdot v_{oa}^I = C_o^I \Delta v + aV \Delta s, \text{ vgl. Formel 19,}$$

$$2C_{oa}^{II} \cdot v_{oa}^{II} = C_o^{II} \Delta v + aV \Delta s,$$

$$2(C_{oa}^{II} + Q)v_{oa}^I - 2C_{oa}^{II}v_{oa}^{II} = (C_o^I - C_o^{II})\Delta v = Q\Delta v.$$

Mehrere Bestimmungen ergaben:

$$v_{oa}^I = 102 \text{ mV,}$$

$$v_{oa}^{II} = 197 \text{ „}$$

$$\Delta v = 60,2 \text{ „}$$

hierau

D
von ab
zentrie
dingte

bestim
gen la
Genauig

A

Messun

suchen

so gew

Teiles

Empfin

ganz a

messun

A

spreche

1912)

V
Volt

15,0

20,0

25,0

27,0

28,0

29,0

30,0

31,0

32,0

Di

Sie rep

Linien,

1)

Zeitschr

hieraus berechnet sich

$$C_{oa}^{\text{II}} = 1,91 \text{ cm.}$$

Die Genauigkeit dieser absoluten Bestimmung hängt davon ab, wie genau der Draht *K* innerhalb des Zylinders *A* zentriert ist; für den vorliegenden Zweck haben hierdurch bedingte Abweichungen von einigen Prozenten in den Kapazitätsbestimmungen keine Bedeutung. Relative Kapazitätsbestimmungen lassen sich nach der Influenzierungsmethode mit großer Genauigkeit ausführen.

Auf dieser absoluten Bestimmung fußend, wurden dann Messungen von L_0 als Funktion von V für die zu untersuchenden Systeme gemacht, die Influenzierungspotentiale dabei so gewählt, daß die Nadelbewegung innerhalb des mittelsten Teiles der Skala stattfand. Bei Messungen seitwärts vom Empfindlichkeitsmaximum findet man bei hohen Astasierungen ganz analoge Verkleinerung der Ausschläge wie bei Potentialmessungen.

Außer den Zahlen für System Nr. 7 seien noch die entsprechenden Werte für ein System der Gattung 2 (Nr. 4; Juli 1912) mitgeteilt.¹⁾

Nr. 4			Nr. 7		
V	S_0	L_0	V	S_0	L_0
Volt	mV/mm	mVcm/mm	Volt	mV/mm	mVcm/mm
15,0	19,8	110	20,0	2,20	15,5
20,0	14,6	70	28,4	1,49	12,7
25,0	7,9	43	33,2	1,03	11,4
27,0	5,7	32	43,8	0,098	
28,0	4,68	26,4	62,0		1,93
29,0	3,55	20,4			
30,0	2,73	15,7			
31,0	1,74	10,52			
32,0	0,84	5,82			

Diese Zahlenreihen sind in Fig. 7 als Kurven dargestellt. Sie repräsentieren sich in ihrem wichtigsten Teil als fast gerade Linien, die bei $V = V_m$ resp. V_n die Abszissenachse schneiden.

1) Die Eichkurven für Potentiale für dieses System vergleiche Phys. Zeitschr. 13. p. 1084. 1912.

Diese Abszissenwerte für die Kurven des Systems Nr. 4 sind oben an die Figur angezeichnet.

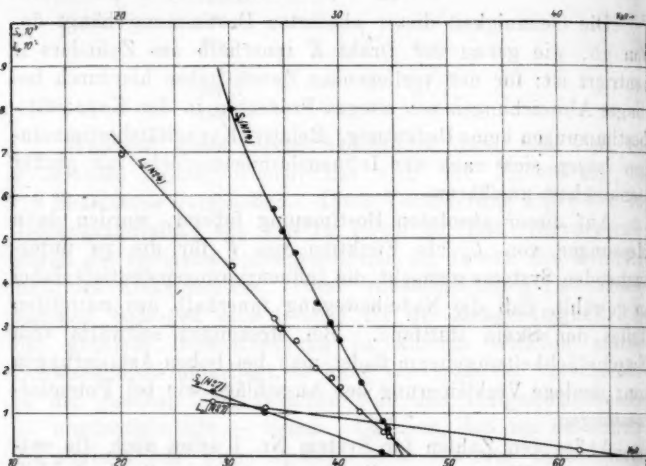


Fig. 7.

In welcher Weise sich die S_0 -Werte ändern bei Änderung von δ (Abstand der Nadel von der Duantenfläche) geht für System Nr. 4 aus folgenden Zahlenreihen hervor:

$\delta = 0,7 \text{ mm}$		$\delta = 1,0 \text{ mm}$		$\delta = 1,3 \text{ mm}$	
V	S_0	V	S_0	V	S_0
Volt	mV/mm	Volt	mV/mm	Volt	mV/mm
20,05	10,7			35,28	6,95
29,40	4,81	35,28	4,41		
32,07	3,01				
33,28	2,10	37,53	2,90		
33,92	1,76	41,02	0,869	44,10	1,146
35,28	0,87	42,00	0,251	45,23	0,454

Diese Werte, zu Kurven zusammengefaßt, geben Gerade von annähernd gleicher Neigung.

§ 4. Berechnung der Nadelkonstanten.

Es mögen zunächst die in § 2 abgeleiteten und einige unmittelbar daraus folgende Gleichungen zusammengestellt

werden. Aus ihnen lassen sich viele wesentliche Eigenschaften des Instrumentes ablesen. Die Berechnung der Konstanten kann etwa in der Reihenfolge ausgeführt werden, daß aus (23) die Größe a entnommen wird, dann aus (15) b , aus (15a) C_0 , aus (14) R .

$$(13) S_0 = \frac{1}{a} \left(\frac{R}{V} - \frac{bV}{2} \right), \quad (22) L_0 = \frac{C_0}{a} \left(\frac{R}{V} - \frac{bV}{2} \right) + aV,$$

$$(14) S_0 = 0 \text{ für } V_m^2 = \frac{2R}{b}, \quad (24) L_0 = 0 \text{ für } V_n^2 = \frac{C_0 R}{\frac{1}{2} b C_0 - a^2},$$

$$(15) \left(\frac{dS_0}{dV} \right)_{V=V_n} = -\frac{b}{a} \quad (15a) \left(\frac{dL_0}{dV} \right)_{V=V_m} = -\frac{b}{a} C_0 + a,$$

$$(15') \left(\frac{dS_0}{dV} \right)_{V=V_n} = -\frac{b}{a} + \frac{a}{C_0}, \quad (15a') \left(\frac{dL_0}{dV} \right)_{V=V_n} = -\frac{b}{a} C_0 + 2a,$$

$$(23a) \left(S_0 \right)_{V=V_n} = -\frac{a}{C_0} V_n, \quad (23) \left(L_0 \right)_{V=V_m} = +aV_m,$$

$$(25) \frac{1}{V_m^2} - \frac{1}{V_n^2} = \frac{a^2}{RC_0}.$$

Die aus den mitgeteilten Messungen für die Systeme 4 und 7 folgenden numerischen Werte für die Konstanten sind

System Nr. 4 ($\delta = 0,6$ mm)	System Nr. 7 ($\delta = 0,7$ mm)
$a = 0,0455 \cdot 10^{-3}$	$a = 0,159 \cdot 10^{-3}$
$b = 0,0422 \cdot 10^{-3}$	$b = 0,0140 \cdot 10^{-3}$
$C_0 = 5,30$ cm	$C_0 = 5,64$ cm
$R = 22,8 \cdot 10^{-6}$	$R = 14,20 \cdot 10^{-6}$
$V_m = 32,9$ Volt	$V_m = 44,93$ Volt
$V_n = 33,2$ „	$V_n = 75,0$ „

In den Werten für C_0 ist noch die Kapazität des Drahtes K innerhalb des Zylinders A (für den Influenzierungsfall II) vom Betrage von etwa 2 cm enthalten. Für die Werte von R ist zu berücksichtigen, daß das System Nr. 4 an einem Faden von etwa 6μ , Nr. 7 von etwa 5μ aufgehängt war. Berechnet man für das System 7 die Größe a nach der Annäherungsformel (29) mit $\rho = 8,5$ und $\delta = 0,7$, so erhält man $a = 0,14 \cdot 10^{-3}$, eine Zahl, deren Abweichung von dem experimentell gefundenen Wert sich durch die Ungenauigkeit der Messung von δ und durch die vereinfachten Annahmen bei der Ableitung der Formel (29) hinreichend erklärt.

Je größer a ist, desto mehr weichen die Durchschnittspunkte der S_0 - und der L_0 -Kurve mit der Abszissenachse von-

einander ab (vgl. die Fig. 7 und die Formel (25)). Dagegen nimmt mit Vergrößerung von C_0 dieser Unterschied ab. Dies ist verständlich, weil bei sehr großem C_0 die durch a gemessene Influenzierung innerhalb des Elektrometers gegen die sonst vorhandenen Elektrizitätsmengen nicht in Betracht kommt.

Für $S_0 = 0$ wird $L_0 = a V_m$ Gleichung (23). Dies ist also der höchste Wert der Ladungsempfindlichkeit, der unendlich großer Spannungsempfindlichkeit entspricht. Die scheinbare Kapazität (L_0/S_0) ist also ebenfalls unendlich. Für System Nr. 7 berechnet sich dieser kritische Wert $L_0 = 7,12 \text{ mVcm/mm.}^3$ Bei dem vorliegenden Instrument läßt die Steigerung der Hilfsspannung eine weitere Vergrößerung der Ladungsempfindlichkeit zu. Die Einstellung der Nadel erfolgt auch hier völlig normal, nur kann der Kontakt B nicht mehr geschlossen werden, da die Nadel für Potentiale labil ist.

§ 5. Praktische Grenzen der Empfindlichkeit.

Die Umstände, die die Empfindlichkeitssteigerung begrenzen, sind folgende:

1. *Kippen.* Alle Elektrometer mit Aufhängung sind empfindlich gegen Kippen. Die Aufstellung erfolgt daher am sichersten auf einer eingemauerten Konsole in der Ecke eines Gebäudes. Kippbewegungen sind hier höchstens durch einseitige Erwärmung des Mauerwerkes durch Sonnenstrahlung zu erwarten.

2. *Temperaturänderung.* Der Einfluß der Temperatur zeigt sich einmal in Änderung der EMK. der Hilfsspannung, dann in Veränderung des Abstandes der Nadel von der Duantenfläche. Die erste Störung kann durch Verwendung von Normalelementen sehr klein gemacht werden. Die andere ist durch Verwendung einer Invar-Kombination möglichst reduziert.

3. *Erschütterungen.* Das System besitzt keine allseitige Trägheitssymmetrie.²⁾ Vertikale Bewegungen des Aufhänge-

1) Für das Quadrantelektrometer nach Dolezalek in der Ausführung von Bartels berechnet sich aus den Dimensionen ($q = 20 \text{ mm}$, $\delta = 3,5 \text{ mm}$) $a = 0,6 \cdot 10^{-3}$; für das von Hrn. Müllly beschriebene Instrument $a = 0,3 \cdot 10^{-3}$ (nach den l. c. angegebenen Dimensionen geschätzt). Die kritischen Werte für L_0 würden für $V = 100 \text{ Volt}$ gleich 60 mVcm/mm resp. 30 mVcm/mm sein.

2) H. Rubens u. H. du Bois, Wied. Ann. 48. p. 236. 1893.

punktes müssen daher zu Bewegungen der Nadel führen, die ein Auf- und Abspringen der Lichtmarke bedingen. Für die Genauigkeit der Ablesung sind derartige vertikale Bewegungen von geringer Bedeutung. Sie erfahren wie alle Bewegungen des Systems wegen der Einkapselung in einer engen Dose eine starke Luftdämpfung und sind nie störend bemerkt worden.¹⁾

4. *Elastische Nachwirkung.* Diese kann einmal stören in der Aufhängung, dann in den Teilen des Systems. Bei hohen Astasierungen sind starke Nadelbewegungen möglichst zu vermeiden, deshalb ist die angegebene Nullmethode wertvoll. Verbiegung der Teile der Nadel infolge der elektrostatischen Kräfte kann eintreten bei extrem leichten Systemen.

5. *Kontaktpotentiale.* Die Existenz von Kontaktpotentialen läßt sich bei dem vorliegenden Instrument leicht dadurch nachprüfen, daß die äußere EMK. der Hilfsbatterie umgekehrt wird. Es zeigt sich, daß trotz Platinierung der Duantenflächen und Platin der Nadel derartige Potentialdifferenzen von ca. $\frac{1}{10}$ Volt vorhanden sind. Ihre Größe ist veränderlich mit der Gasfüllung (Luft, Wasserstoff) und der Feuchtigkeit, können daher auch abhängig sein von der Temperatur. Wenn das Instrument luftdicht abgeschlossen ist, sollte man hoffen können, daß die Veränderungen sehr gering werden. Sie zeigen eine Nachwirkung.²⁾ Ich konnte dies dadurch nachweisen, daß ich den Gasinhalt des Instrumentes plötzlich änderte. Die Einstellung auf die neuen Werte erfolgt im wesentlichen im Lauf einiger Minuten. Offenbar tritt die Bildung einer Gasschicht³⁾ auf. Diese Kontaktpotentiale bilden eine Störungsquelle auch dadurch, daß eine Art Polarisations-

1) Übrigens stände einer symmetrischen Gestaltung des Systems nichts im Wege; die Anordnung würde sich dem Quadrantelektrometer in Nadelschaltung noch weiter nähern. Die Dose müßte dann in vier Viertel zerteilt werden. Doch ist dann die Feldverteilung erheblich komplizierter und die Labilisierung voraussichtlich erschwert. Die erreichte Multiplikation der Konstanten a mit dem Faktor 2 wird durch eine gleiche des Trägheitsmomentes erkauft, abgesehen davon, daß die Steigerung von a für Ladungsempfindlichkeit über ein gewisses Maß hinaus nicht erwünscht ist.

2) N. Shaw, Philos. Magaz. 25. p. 241. 1913.

3) J. Giesen, Ann. d. Phys. 10. p. 830. 1903.

erscheinung zu konstatieren ist, die zuerst von Hrn. H. Schultze¹⁾ bei Quadrantelektrometern gefunden ist. Man macht sich unabhängig davon durch Beschränkung auf kleine Ausschläge und Nullmethode.

6. *Bildschärfe.* Der Spiegel hat eine Größe von einigen Quadratmillimetern. Bei genügend starker Lichtquelle ist es leicht, eine sehr deutliche Lichtmarke zu erzielen. Über die Beziehung zwischen Spiegelgröße und Schärfe der Winkelbestimmung findet man gute Orientierung in einer Arbeit von Hrn. C. V. Burton²⁾ „Mikroazimometer“.

Die vorstehende Liste der Störungsquellen zeigt, daß sie mannigfaltigster Art sind und zum Teil schwer voneinander getrennt zu beobachten. Die Störungen werden alle voraussichtlich um so geringer, je ruhiger ein bestimmtes System sich unter fest angelegten Spannungen im Innern eines an ruhigem Ort stehenden Instrumentes befindet. Das sind Umstände, die, solange verschiedene Systeme ausprobiert werden, nur selten auftreten. Daher kann über maximale Empfindlichkeit nichts Abschließendes gesagt werden. Das System Nr. 7 gestattet aber die Erreichung einer Ladungsempfindlichkeit, die so groß ($L_0 = 0,7 \text{ mVcm/mm}$; $1 \text{ mm} = 5000 \text{ elektrische Elementarquanten}$) ist, daß ein α -Teilchen auf einer Flugstrecke von 1 mm schon einen Ausschlag von 1 mm hervorruft. Soll also diese hohe Ladungsempfindlichkeit ausgenutzt werden, so müssen alle unbeabsichtigten α -Meteore vermieden oder durch Evakuierung unschädlich gemacht werden.

Königsberg, Physik. Inst., August 1913.

1) H. Schultze, Zeitschr. f. Instrumentenk. 28. p. 61. 1908.

2) C. V. Burton, Philos. Magaz. 23. p. 385. 1912.

(Eingegangen 3. September 1913.)

12. Ut

1. Körper dann d fester habe i bezogen Grenzf gemess Im danach auszufu die ele bieten. System Di die Vol wandig Will m allem l stellen,

2. ein Ka überzog Platin

1) mit I. b

12. Über die Grenzflächenspannung Platin-Wasser; von K. Tangl.

Einleitung.

1. Es sei T_f bzw. T_i die Grenzflächenspannung eines festen Körpers in Berührung mit Wasser bzw. Luft; $T_f - T_i$ kann dann die auf Luft bezogene Grenzflächenspannung des Systems fester Stoff-Wasser genannt werden. In diesen Annalen¹⁾ habe ich eine Methode beschrieben, mit der diese auf Luft bezogene Grenzflächenspannung meßbar ist; es wurde die Grenzflächenspannung Kautschuk-Wasser, Paraffin-Wasser gemessen.

Im Laufe meiner Untersuchungen strebte ich vor allem danach, diese Messungen an chemisch wohldefinierten Stoffen auszuführen, namentlich an Metallen, die mit Rücksicht auf die elektrokapillaren Erscheinungen ein besonderes Interesse bieten. In vorliegender Arbeit sind einige Resultate über das System Platin-Wasser enthalten.

Die Methode besteht darin, daß man die Deformation, die Volumänderung mißt, die der Kapillardruck an einem dünnwandigen Rohre aus dem zu untersuchenden Stoffe hervorruft. Will man die Methode auf Platin anwenden, so muß man vor allem Platinröhren von höchstens 0,001 mm Wandstärke herstellen, um eine gut meßbare Deformation zu haben.

Herstellung der Röhren.

2. Das dünnwandige Platinrohr stellte ich so her, daß ein Kautschukrohr mittels Kathodenzerstäubung mit Platin überzogen wurde. Das Kautschukrohr dient nur dazu, dem Platinrohr Halt zu geben, sonst ist es belanglos, da, wenn das

¹⁾ K. Tangl, Ann. d. Phys. 34. p. 311—342. 1911; im folgenden mit I. bezeichnet.

Rohr in Wasser taucht, nur das Platin mit Wasser in Berührung kommt, folglich nur die Spannung an der Grenzfläche Platin-Wasser wirksam ist.

Ich verwendete Kautschukröhren von ca. 4 cm Länge, 10—12 mm Durchmesser, 0,6 mm Wandstärke. Das Rohr wurde innen und außen mit Alkohol abgerieben, dann auf einen Messinghalter (Fig. 1) befestigt. A_1, A_2 sind zwei kurze,



Fig. 1.

längs der Achse durchbohrte Messingzylinder; eine Leiste von 1 mm Stärke verbindet die beiden. Das Kautschukrohr wurde an A_1 und A_2 festgebunden und so weit gespannt, daß es an A_1, A_2 und die Leiste eben gut auflag, wobei es aber noch gut kreiszylindrisch blieb. A_1 ist mit einem Ebonitstöpsel verschließbar. A_2 trug einen Rohransatz, in den ein Glaskapillarrohr genau paßte. Das so vorbereitete Rohr kam in ein Vakuumgefäß auf ca. 2 cm Entfernung von einer Platinkathode. Das Gefäß wurde mit einer Gaedepumpe auf ca 0,02 mm evakuiert, dann die Entladung eines Induktors mit eingeschalteter Funkenstrecke hindurchgeschickt. Die mittlere Spannung zwischen Anode und Kathode betrug 600 Volt. Der Induktor war mit einem Quecksilberunterbrecher betrieben.

Das Kautschukrohr war vor der Kathode drehbar und wurde in vier um 90° verschiedenen Stellungen der Kathodenzerstäubung exponiert; da sich das Rohr dabei merklich erwärmte, wurde in einem Zuge nie länger als 2 Minuten exponiert, wonach eine Pause von 3 Minuten gehalten wurde.

Um eine eventuelle Sulfidbildung zu vermeiden, tauchte ich das Rohr vorerst in eine verdünnte Schellack- oder Kollodiumlösung; das Platin schlug sich so auf eine dünne Schellack- oder Kollodiumschicht nieder. Der Platinüberzug war schön weiß.

3. Die Dicke der Platinschicht suchte ich mittels Wägung zu bestimmen. Dabei stellte sich aber heraus, daß das Kautschuk unter Wirkung der Kathodenstrahlung an Gewicht verlor. Da an Glas nichts Derartiges zu bemerken war, verfuhr ich in der Weise, daß ich ein Glasrohr von denselben Dimensionen unter denselben Umständen mit Platin überzog und die Schichtdicke mit der Wage bestimmte, wobei die Dichte der Schicht 21,4 gesetzt wurde.

Beschreibung des Apparates.

4. Der früher l. c. beschriebene Apparat wurde etwas umgeändert, da das Meßverfahren eine Änderung erfuhr. Das Kautschukrohr wurde mit Wasser gefüllt, das bis in die Kapillare reichte; mit der Deformation des Rohres verschob sich der Flüssigkeitsfaden in der Kapillaren. Früher verfuhr ich so: Das horizontal gestellte Rohr kam unter Wasser; es wurde der hydrostatische Druck p und die durch ihn bewirkte Verschiebung δ des Fadens gemessen; dann wurde das Wasserniveau über dem Rohre gehoben, dadurch der hydrostatische Druck mit p' vermehrt, der Flüssigkeitsfaden mit δ' verschoben. Die Verschiebung δ' rührt nur vom hydrostatischen Druck p' her, da der Kapillardruck unverändert blieb, δ dagegen vom hydrostatischen und Kapillardruck. Aus beiden Beobachtungen kann also der Kapillardruck berechnet werden, vorausgesetzt, daß die Verschiebung dem Druck proportional ist. Schon damals bemerkte ich, daß die Proportionalität an empfindlicheren dünnwandigen Röhren nicht vorhanden ist. Außerdem bemerkte ich, daß die Empfindlichkeit des Rohres, das heißt die durch den Druck Eins verursachte Verschiebung anders ausfällt, wenn das Rohr eine Zeitlang im Wasser stand, also Wasser absorbierte. Um den aus beiden Umständen entstehenden Fehler möglichst herabzudrücken, wurde das Meßverfahren dahin abgeändert, daß, bevor noch das Rohr in Wasser kam, der Luftdruck um das Rohr mit p' vergrößert, die dazu gehörige Verschiebung δ' gemessen, dann der frühere Druck hergestellt und jetzt erst das Rohr unter Wasser gestellt, der hydrostatische Druck p und die Verschiebung δ gemessen wurde. Es wurde darauf geachtet, daß die beiden Verschiebungen δ und δ' möglichst gleich seien, dann ist ein eventueller Mangel an Proportionalität belanglos. Übrigens war die Proportionalität bei den verwendeten Röhren vorhanden (s. w. u. p. 1227).

5. Dementsprechend erhielt der Meßapparat folgende Form (Fig. 2): Das Kautschukrohr war mit seinem Messinghalter an einen Glaskonus befestigt; der Konus war längs seiner Achse durchbohrt; in die Bohrung paßte der verjüngte Teil des Halters, der mit einem Schraubengewinde versehen, mit einer Mutter an den Konus gepreßt wurde. Der Konus saß in der vertikalen Wand des parallelepipedförmigen Gefäßes E ; dasselbe war aus planparallelen Glasscheiben mit Email zusammenge kittet und

hatte folgende Dimensionen: Länge 7 cm, Breite 4 cm, Höhe 3,6 cm. In die Deckplatte konnte das Reservoir *R* und das zum Manometer führende Verbindungsstück *V* eingesetzt werden.

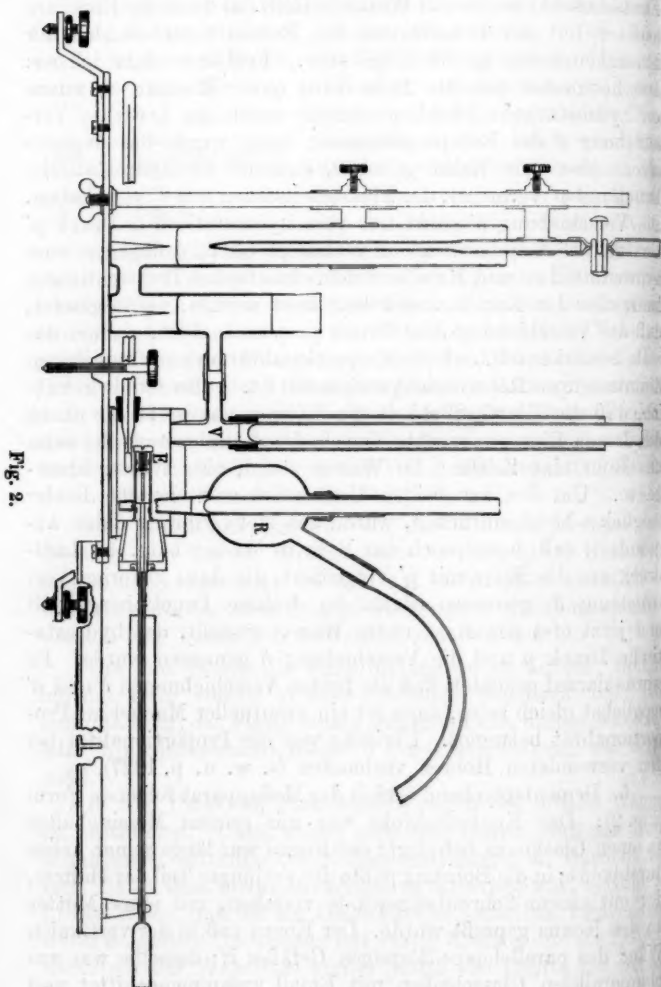


Fig. 2.

In das
Glassta
Wasser
Uförm
hielt.
Anilin
wurde.
mit dre
werden
grade g
entspre
zu könn
gehalter
Stunde
dem Ge
säure g
Im
Platind
schukro
Rohr b
Spiegel
Stand

6.
obacht
1913 a
Platin
konstan
Kapilla
sich so

In
6 Sekun
18 Sek.
druck
gestiege

Annal

In das Reservoir reichte von oben ein unten angeschliffener Glasstab, der das Reservoir schloß; wurde er gehoben, so floß Wasser in das Gefäß *E*. Das Verbindungsstück *V* führte zum Uförmigen Manometer, das Anilin als Manometerflüssigkeit enthielt. In den offenen Schenkel des Manometers konnte man Anilin tropfen lassen, wodurch der Luftdruck in *E* vergrößert wurde. Das Ganze wurde auf eine Messingplatte montiert; mit drei Stellschrauben konnte das Rohr horizontal gestellt werden. In das Gefäß *E* reichte ein Thermometer, in Zehntelgrade geteilt. Der ganze Apparat kam in ein Wasserbad mit entsprechenden Fenstern, um die Ablesungen bewerkstelligen zu können. Die Temperatur des Bades wurde um 20° herum gehalten; vor der Beobachtung stand der Apparat etwa eine Stunde im Bade. Alle Glasteile des Apparates wurden vor dem Gebrauche sorgfältig mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure gereinigt.

Im Gefäße *E* war am Deckel ein schief nach unten gebogener Platindraht befestigt, dessen Spitze über der Mitte des Kautschukrohres stand und in das Wasser hineinreichte, das das Rohr bedeckte; im Ablesemikroskop war der Draht und sein Spiegelbild im Wasser sichtbar; ihr Berührungspunkt gab den Stand des Wasserniveaus an.

Messungen.

6. Zur Erläuterung des Ganges der Versuche sei eine Beobachtung ausführlich mitgeteilt und zwar jene vom 1. April 1913 am Rohre Nr. 5, das vorerst mit Schellack, dann mit Platin überzogen war. Nachdem die Temperatur des Bades konstant geworden ist, wurde der Stand des Fadens in der Kapillaren in Intervallen von 5 Minuten notiert; es ergab sich so:

11 Uhr 25 Min.	200,00
30 „	200,13
35 „	200,16.

In das Manometer wurde jetzt Anilin getropft, das etwa 6 Sekunden dauerte und zwar von 35 Min. 12 Sek. bis 35 Min. 18 Sek.; der Druck stieg infolgedessen um 9,70 mm Wasserdruck (bei 35 Min. 15 Sek. war also der Druck um die Hälfte gestiegen). Der Stand des Fadens wurde beobachtet:

11 Uhr 35 Min. 45 Sek.	192,79
36 „ 15 „	192,53
45 „	192,40
37 „ 15 „	192,36
38 „ 15 „	192,20
39 „ 15 „	192,15
40 „ 15 „	192,05

Gefäß *E* wurde nun mit der äußeren Luft verbunden, wodurch der Druck auf den anfänglichen Wert fiel; der Faden wurde wieder beobachtet:

11 Uhr 45 Min.	200,22
50 „	200,50
55 „	200,62

In das Gefäß *E* wurde nun vom Reservoir *R* soviel Wasser gelassen, daß das Rohr ganz unter Wasser kam; um 55 Min. 12 Sek. kam der erste Tropfen in das Gefäß, um 18 Sek. wurde das Reservoir geschlossen. p war gleich 10,06 mm Wasserdruk. Der Faden bewegte sich wie folgt:

11 Uhr 55 Min. 45 Sek.	197,22
56 „ 15 „	198,44
45 „	199,15
57 „ 15 „	199,59
58 „ 15 „	200,19
59 „ 15 „	200,61
60 „ 15 „	200,99

Die Temperatur schwankte inzwischen 1 bis 2 hundertste Grade.

7. Wie ersichtlich, erreicht der Faden seine Ruhelage oder stationären Gang erst geraume Zeit nach der Druckerhöhung; δ' hängt also von der Zeit t ab, die vom Zeitpunkt der Druckerhöhung verflossen ist; ich überzeugte mich, daß die zu einem beliebigen Wert von t gehörige Verschiebung dem Drucke proportional ist (s. w. u.). Die Einheit von t sei die halbe Minute. Folgende Tab. I gibt die Verschiebung δ' und δ zu einzelnen t -Werten sowohl nach der Druckerhöhung, als auch nachdem das Rohr unter Wasser kam.

Bevor der Druck erhöht wurde bzw. das Rohr unter Wasser kam, hatte der Faden einen geringen Gang; dies gibt eine kleine

Korre
gebra

E
 $\delta - \delta'$
schied
im Wa
statis
so wär
lichkei
fluß d
portion
vorhan
einer L
mal m
bei ge
und vi

gleich

Korrektion der Verschiebung, die in obiger Tabelle schon angebracht ist.

Tabelle I.

t	δ' $p' = 9,70$	δ $p = 10,06$	$\frac{\delta}{e} - p$
1	7,37	3,45	- 5,29
2	7,63	2,24	6,98
3	7,76	1,54	7,90
4	7,80	1,11	8,45
6	7,96	0,53	9,18
8	8,01	0,13	9,67
10	8,11	- 0,23	10,10

Es fällt sofort auf, daß, obzwar $p > p'$, doch durchweg $\delta - \delta'$ ist; auch der Gang ist in den beiden Fällen ganz verschieden; δ' nimmt zu, δ nimmt ab, wird sogar negativ. Wenn im Wasser sonst nichts geschehen würde, als daß zum hydrostatischen Druck p ein konstanter Kapillardruck K hinzutritt, so wäre K wie folgt zu berechnen: es sei $\delta'/p' = e$, die Empfindlichkeit zur Zeit t ; dann ist $\delta/e - p = K$, abgesehen vom Einfluß der Unsymmetrie des Rohres¹⁾, vorausgesetzt, daß δ proportional zu p ist. In welchem Grade diese Proportionalität vorhanden ist, zeigt die nächste Tab. II, in der die Resultate einer Beobachtung zusammengestellt sind, wo der Druck einmal mit 9,44 mm, das zweitemal aber mit 5,64 erhöht wurde; bei genauer Proportionalität würden die Zahlen der dritten und vierten Kolumne — δ und $p \frac{\delta'}{p'}$ die zu demselben t gehören, gleich sein

Tabelle II.

t	δ' $p' = 9,44$	δ $p = 5,64$	$p \frac{\delta'}{p'}$
1	6,39	3,79	3,81
2	6,66	3,94	3,98
3	6,81	4,01	4,07
4	6,91	4,08	4,13
6	7,07	4,16	4,22
8	7,19	4,21	4,29
10	7,27	4,26	4,34

1) I. p. 317.

Berechnet man aus den mitgeteilten Beobachtungen die $\delta/e - p = K$ -Werte, so bekommt man keine konstante Zahlen, wie die vierte Kolumne der Tab. I zeigt.

8. Sonach ist es evident, daß im Wasser noch etwas anderes geschieht, als daß zum hydrostatischen Druck ein konstanter Kapillardruck hinzutritt.

In erster Reihe kommt die Absorption und Diffusion des Wassers in Betracht, wodurch einestheils die Füllung, anderenteils durch die absorbierte Wassermenge das Volumen des Rohres verändert wird; beide Vorgänge geben eine Verschiebung des Fadens in der Kapillaren.

Um demnach den Kapillardruck berechnen zu können, muß der zeitliche Verlauf der Diffusion und Absorption ermittelt werden.

Verfolgt man auf Grundlage der Differentialgleichung der Diffusion rechnerisch den Diffusionsvorgang, so kommt man zu ziemlich verwickelten Formeln¹⁾, die sich aber im vorliegenden Falle vereinfachen lassen. Die Beobachtung im Wasser dauert nämlich insgesamt 5 Minuten, der Diffusionsvorgang greift also nur am Anfang seines Verlaufes ein, es kommen also nur so kleine Werte der Zeit T in Betracht, bei denen

$$\frac{\pi^2}{12} - \left(z^T - \frac{1}{4} z^{4T} + \frac{1}{9} z^{9T} - \dots \right)$$

sehr nahe proportional zu T ,

$$\frac{\pi^2}{8} - \left(z^T + \frac{1}{9} z^{4T} + \frac{1}{16} z^{16T} + \dots \right)$$

aber proportional zu \sqrt{T} wird.²⁾

T bedeutet die Zeit, die vom Beginn der Diffusion verflossen ist. Ist also Q die Summe der in das Innere hineindiffundierten und in der Wand des Rohres absorbierten Wassermenge, so kann man setzen:

$$(1) \quad Q = b\sqrt{T} + cT.$$

Mit t wurde früher die Zeit bezeichnet, die vom Zeitpunkt verflossen ist, wo die Druckerhöhung die Hälfte ihres endgültigen Wertes erreichte bzw. das Wasser bis zur Hälfte des

1) I. p. 332.

2) I. p. 332; J. Stefan, Wien. Ber. 77 II. p. 388 u. 390.

Rohres gelangte. Offenbar ist $T > t$, da die Absorption schon einsetzt, als der erste Wassertropfen in das Gefäß kommt, da dann das Rohr mit Wasserdampf umgeben ist. Daß dem so ist, zeigte folgender Versuch: In das gut getrocknete Gefäß brachte ich einige Tropfen Wasser; sofort zog sich der Faden zurück, obzwar der Druck unverändert blieb. Setzt man also $T = t + \tau$, so wird

$$Q = b\sqrt{t + \tau} + c(t + \tau),$$

τ beträgt ungefähr 3 Sek.; es dauerte nämlich ca. 6 Sek., bis das Rohr ganz unter Wasser kam.

9. Wirkt auf das Rohr der konstante Druck p , so verschiebt sich der Faden mit $e p$, wo e mit der Zeit veränderlich ist, der Faden nimmt seine Ruhelage mit einer gewissen Verspätung ein. Höchstwahrscheinlich tritt bei der Volumänderung infolge der Absorption auch eine Art elastischer Nachwirkung auf, so daß die Volumänderung noch andauert, nachdem die Absorption schon beendet ist: die Volumänderung folgt der Absorption mit einer gewissen Verspätung. Da man gar keinen Anhaltspunkt hat über die Größe der Verspätung, setzte ich sie proportional der bei Druckzunahme beobachteten Verspätung, das heißt die Verschiebung des Fadens infolge der Absorption nehme ich proportional zu eQ . Das kann um so mehr gesetzt werden, da wenigstens ein Teil der Verspätung der Verschiebung durch die Reibung des Fadens in der Kapillaren bedingt ist.

Kommt nun das Rohr unter Wasser, so bewirkt der hydrostatische Druck p und der Kapillardruck K zusammen eine Verschiebung gleich $e(p + K)$, die Absorption aber eine solche gleich

$$e(b\sqrt{t + \tau} + c(t + \tau)).$$

Die gesamte Verschiebung δ ist also

$$\delta = e(p + K) + e(b\sqrt{t + \tau} + c(t + \tau)).$$

δ ist gerechnet von demjenigen Stand des Fadens, den er im Momente $t = 0$ einnahm. Da wirkte aber schon während der Zeitdauer τ die Absorption, die den Faden mit $e(b\sqrt{\tau} + c\tau)$ verschob. Rechnet man aber δ von demjenigen Stand des Fadens, den er einnahm, als das Wasser die Mitte des Rohres

erreichte, so muß man in obiger Formel $b\sqrt{\tau} + c\tau$ in Abzug bringen. Wir erhalten also schließlich

$$\delta = e(p + K) + e(b(\sqrt{t + \tau} - \sqrt{\tau}) + ct).$$

Setzt man noch $\delta/e - p = K'$, so wird

$$(2) \quad K' = K + b(\sqrt{t + \tau} - \sqrt{\tau}) + ct.$$

Bei Ableitung dieser Formel wird vorausgesetzt, daß die Absorption und Diffusion aus Wasserdampf mit denselben b - und c -Koeffizienten geschieht, wie aus flüssigem Wasser. Aus dem in 8. beschriebenen Versuch sind b und c für Wasserdampf berechenbar; man erhält dabei Werte von nahe derselben Größe, wie für Wasser. Aus der Beschreibung der Versuche ist ersichtlich, daß das Rohr nicht plötzlich unter Wasser kam; das Steigen des Wasserniveaus dauerte ca. 6 Sekunden, sagen wir von t' bis $t' + \varepsilon$ ($\varepsilon = 6$ Sek.); es wird vorausgesetzt, daß die Verschiebung des Fadens — abgesehen vom Einfluß der Absorption — ebenso groß ausfällt, als wenn das Rohr zur Zeit $t' + \varepsilon/2$ plötzlich unter Wasser käme. Um den hieraus entspringenden Fehler zu verringern, wurde Sorge getragen, daß die Druckerhöhung im trockenen Gefäß nicht plötzlich, sondern auch in 6 Sekunden ausgeführt werde: in das Manometer tropfte das Anilin 6 Sekunden lang.

10. Formel (2) ist zwar durch den Diffusions- und Absorptionsvorgang begründet; sie hat aber doch gewissermaßen einen empirischen Charakter. Bei ihrer Ableitung¹⁾ wurde vorausgesetzt, daß die Diffusion in einer durchaus homogenen Schicht vor sich geht. Bei meinen Versuchen ist aber das Kautschukrohr mit Schellack überzogen, darauf haftet eine Platinschicht; in jeder Schicht geschieht die Diffusion mit anderen Koeffizienten b und c und mit in der Zeit veränderlichen Grenzbedingungen. Man kann also von Formel (2) höchstens so viel erwarten, daß sie K' bei kleinen t -Werten gut darstellt, als die Diffusion in den unteren Schichten noch wenig vorgeschritten ist. Deshalb wurden zur Berechnung von K nur die ersten vier Ablesungen zu $t = 1, 2, 3, 4$ verwendet.

$K' = \delta/e - p$ ist durch die Beobachtung gegeben, aus vier Beobachtungen, z. B. zu $t = 1, 2, 3, 4$ sind also K, b, c

1) I. p. 332.

und τ berechenbar. τ ist aber aus dem Gange der Versuche bekannt, nämlich ca. 3 Sekunden, d. i. $\tau = 0,1$ in denselben Einheiten wie t . Stellt also Formel (2) den Vorgang richtig dar, so muß sich aus den vier ersten Beobachtungen für τ der Wert 0,1 ergeben. Im angeführten Beispiele berechnet sich τ aus vier Gleichungen zu 0,5. Nun ist aber zu beachten, daß τ gegen Beobachtungsfehler sehr empfindlich ist: setzt man z. B. in der zu $t = 4$ gehörigen Beobachtung $K' = -8,41$ statt $-8,45$, so wird $\tau = 0,1$; oder zu $t = 0$ und $t = 1$ $-5,30$ bzw. $-6,96$ statt $K' = -5,29$ bzw. $-6,98$, so wird wieder $\tau = 0,1$. Durch Änderungen in K' , kleiner als die Beobachtungsfehler, gelangt man also mit Formel (2) zu τ -Werten, die durch die Versuchsanordnung zu erwarten sind. Dies spricht zugunsten der Formel (2).

Die Güte der Formel (2) wird noch durch einen anderen Umstand bekräftigt. Gibt man τ einen bestimmten Wert, so können K , b , c aus den vier Beobachtungen zu $t = 1, 2, 3, 4$ nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden. Mit jedem τ -Wert stellt dann Formel (2) die Beobachtungen mit einer gewissen Fehlerverteilung dar. Berechnet man z. B. mit $\tau = 0,067$, $0,100$, $0,133$ die Koeffizienten von Formel (2), so ist die Summe der Fehlerquadrate mit $\tau = 0,1$ am kleinsten; mit $\tau = 0,1$ schmiegt sich also Formel (2) den Beobachtungen am besten an. Extrapoliert man mit der so erhaltenen Formel für $t = 6, 8, 10$, so werden die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werten größer als die Beobachtungsfehler; für größere Werte von t ist also Formel (2) tatsächlich unbrauchbar.

Die mit Formel (2) berechneten Werte des Kapillardruckes sind noch mit einem Fehler behaftet wegen der Dissymmetrie des Rohres. Dreht man das Rohr 180° um seine Achse, macht mit ihm dieselbe Beobachtung wie früher, so ist das Mittel aus beiden K -Werten von diesem Fehler frei.¹⁾

1) I. p. 332. Die dort mit (5) bezeichnete Formel ist falsch, da fälschlich $A_1 + A_2 = 0$ gesetzt wurde. Wie leicht ersichtlich, ist aber $A_1/c_1 + A_2/c_2 = 0$, womit statt (5) die Formel

$$K = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta_1}{c_1} - p_{01} + \frac{\delta_2}{c_2} - p_{02} \right)$$

folgt. Die in I. mitgeteilten Resultate sind mit der hier korrigierten Formel berechnet.

Versuchsergebnisse.

a) In trockener Luft.

11. Vor dem Versuche stand das Rohr einen Tag lang in trockener Luft. Im Gefäße *E* stand eine kleine Ebonitschale mit Phosphorpentoxyd gefüllt. Sie war so angebracht, daß das bei dem Versuche in *E* gefüllte Wasser sie nicht erreichen konnte.

Anstatt reinem Wasser verwendete ich eine ca. $\frac{1}{2000}$ normale „Platinchlorid“-Lösung, das Liter mit 1 ccm Salzsäure versetzt.

Der Messinghalter des Rohres war ganz mit Kautschuk bedeckt, so daß die Lösung nirgends mit Messing in Berührung kam.

In vorliegender Arbeit teile ich die Versuchsergebnisse an 8 Röhren mit, von denen sechs mit Schellack, eine mit Kolloidum überzogen war, eine blank blieb; sie geben also die auf Luft bezogene Oberflächenspannung Schellack-Wasser, Kolloidum-Wasser, Kautschuk-Wasser. Fünf mit Schellack überzogene Röhren wurden dann mit Platin bedeckt; sie geben die Oberflächenspannung Platin-Wasser.

Der Durchmesser der Röhren betrug nahe 10 oder 12 mm; die lichte Weite des Kapillarrohres ca. 0,5 mm. Die Empfindlichkeit ϵ lag zwischen 0,5 und 1,0, d. h.: 1 mm Wasserdruck verschob den Faden nach einer halben Minute mit 0,5—1,0 mm. Die Einheit des Kapillardruckes ist der Druck von 1 mm Wassersäule, die der Oberflächenspannung das mg/mm. Die Oberflächenspannung $T_f - T_i$ ist an allen untersuchten Stoffen so gerichtet, daß sie die Berührungsfläche mit Wasser zu vergrößern strebt; das soll durch das negative Vorzeichen der Oberflächenspannung angedeutet werden.

Mit jedem Rohre wurden 8—15 Beobachtungen ausgeführt. Es wird genügen, zwei Reihen ausführlich mitzuteilen, von den übrigen aber nur den Mittelwert. In den Tab. III bis V sind auch die Werte von b und c eingetragen; unter K ist schon der Mittelwert aus zwei aufeinanderfolgenden Beobachtungen eingetragen, wobei das Rohr mit 180° um seine Achse gedreht wurde.

Die Mittelwerte von K und $T = T_f - T_i$ an den einzelnen Röhren sind in der Tab. VI zusammengestellt unter „ K trocken“ und „ T trocken“.

Tabelle III.

Rohr Nr. 6. Mit Schellack überzogen.

	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>K</i>
1	— 4,12	0,51	— 7,06
2	9,03	1,88	7,21
3	9,39	2,05	4,97
4	8,83	1,64	4,14
5	11,34	2,29	4,48
6	12,49	2,58	4,62
7	10,24	1,87	5,20
8	9,63	1,61	5,27
9	11,37	2,09	5,22
10	11,01	1,98	4,97
11	10,73	1,92	3,40
12	13,36	2,55	2,55
13	12,09	2,25	2,14
14	11,64	2,03	3,03
15	10,98	1,89	

Tabelle IV.

Rohr Nr. 2. Erst mit Schellack, dann mit Platin überzogen; Dicke der Platinschicht 104 $\mu\mu$.

	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>K</i>
1	— 1,86	0,63	— 1,09
2	1,56	0,09	0,97
3	2,52	0,53	0,20
4	3,59	0,59	0,66
5	2,57	0,35	0,80
6	2,59	0,33	1,36
7	3,03	0,41	1,18
8	3,76	0,62	0,90
9	3,62	0,64	1,31
10	3,49	0,49	1,52
11	3,50	0,44	0,92
12	3,91	0,57	0,57
13	3,39	0,55	0,56
14	4,19	0,69	1,33
15	4,15	0,57	

b) In feuchter Luft.

12. Am Boden des Gefäßes *E* stand Wasser, so daß das Rohr von mit Wasserdampf gesättigter Luft umgeben war. Vor der Beobachtung stand das Rohr wenigstens 2 Stunden in dieser feuchten Luft, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur während dieser Zeit nicht falle, damit sich kein Wasserdampf niederschlage. Als Beispiel der so erhaltenen Resultate diene das Rohr Nr. 6.

Tabelle V.

Rohr Nr. 6. Mit Schellack überzogen.

	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>K</i>
1	- 1,09	0,14	
2	0,72	- 0,02	- 0,41
3	0,48	0,01	0,61
4	0,33	- 0,24	0,77
5	0,36	- 0,02	0,71
6	0,02	- 0,27	0,87
7	0,91	0,06	0,26
8	0,18	- 0,15	0,12
9	0,51	0,02	0,44
10	0,60	- 0,11	0,26
11	1,30	0,18	0,46
12	0,04	- 0,11	0,78

Die Mittelwerte der einzelnen Röhren sind in der nächstfolgenden Tab. VI unter „*K* feucht“ und „*T* feucht“ zusammengestellt.

13. Die an einem Rohre gefundenen *K*-Werte zeigen ganz beträchtliche Schwankungen; man kann sie Beobachtungsfehlern zuschreiben. Denn setzen wir, daß der Stand des Flüssigkeitsfadens mit 0,01 mm falsch abgelesen wird, so kann δ mit 0,02 mm falsch sein, und $K' = \delta/e - p$ mit 0,05 mm Wasserdruck, falls man die Empfindlichkeit gleich 0,7 nimmt. Aus Formel (2) ist dann einfach berechenbar, daß *K* im schlimmsten Falle mit 0,35 mm Wasserdruck falsch sein kann. Nun kann der Ablesungsfehler des Fadens leicht 0,02 mm betragen, namentlich dann, wenn sich der Faden rascher bewegt, das gibt in *K* einen Fehler von 0,70 mm Wasserdruck;

folglich können in K Schwankungen von 1,4 Beobachtungsfehler zugeschrieben werden. Tatsächlich kommen in trockener Luft Schwankungen von 1,2 vor. In feuchter Luft betrug die größte Schwankung 0,65, was wohl dem Umstande zugeschrieben werden kann, daß sich der Faden in feuchter Luft viel langsamer bewegt — b und c sind viel kleiner — daher der Stand des Fadens genauer abgelesen werden kann. Die größeren Schwankungen in trockener Luft können wenigstens teilweise auch daher rühren, daß möglicherweise ganz geringe Spuren von Feuchtigkeit die Oberflächenspannung stark beeinflussen.

14. In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der an den einzelnen Röhren in trockener und feuchter Luft erhaltenen K - und T -Werte zusammengefaßt. Über die Bildung der Mittelwerte ist folgendes zu bemerken: An sämtlichen mit Schellack überzogenen Röhren ist K anfangs größer (siehe Röhre Nr. 6)

Tabelle VI.

Rohr	r	Art des Überzuges	K trocken	K feucht	T trocken	T feucht
4	5,00	Schellack	— 6,35	— 0,66	— 31,8	— 3,3
5	5,91		5,57	0,40	32,9	2,4
2	5,05		6,98	0,57	35,2	2,9
3	6,05		2,81	0,37	17,0	2,2
6	5,91		5,88	0,52	31,7	3,1
B	5,87	Kollodium	— 50,47	— 0,73	— 296,3	— 4,3
C	5,76	Kautschuk	— 1,48	— 0,89	— 8,5	— 4,1
4	5,00	52 μ Plat.	— 1,25	— 0,38	— 6,3	— 1,9
5	5,91		0,97	0,33	5,7	2,0
2	5,05	104 μ Plat.	0,95	0,41	4,8	2,1
3	6,05		0,85	0,30	5,1	1,8
A	5,96	208 μ Plat.	0,89	0,46	5,3	2,7
A	5,96	416 μ „	0,95	0,42	5,3	2,5
C	5,76	208 μ „	1,21	0,26	7,0	1,5
C	5,76	416 μ „	0,60	0,68	3,5	3,9

Um daher die verschiedenen mit Schellack überzogenen Röhren miteinander vergleichen zu können, wurden bei diesen Röhren durchwegs nur die ersten acht Beobachtungen zur Mittel-

wertsbildung herangezogen. An den platinieren Röhren ist eine derartige Abnahme nicht zu bemerken, daher wurden bei diesen Röhren sämtliche Beobachtungen verwertet. Augenscheinlich geht bei Schellack durch öftere Berührung mit Wasser eine Veränderung an der Oberfläche oder im Innern vor sich, die bei Platin nicht stattfindet.

Die Mittelwerte der Schellackröhren stimmen gut genug miteinander, nur Röhre Nr. 3 gibt einen viel kleineren Wert, obzwar auch diese Röhre ganz so wie die übrigen behandelt wurde. Die Anfangswerte waren auch bei dieser Röhre groß genug, die Abnahme erfolgte aber viel rascher. Auch mit Platin überzogen zeigte das Rohr Nr. 3 Unregelmäßigkeiten, indem die ersten fünf Beobachtungen überaus große Schwankungen zeigten und erst die späteren den Charakter der übrigen hatten; bei der Mittelwertbildung wurden die ersten Beobachtungen nicht berücksichtigt.

Die an Platin in trockener Luft erhaltenen Werte stimmen gut genug miteinander. Nur Röhre C gibt eine etwas größere Abweichung, was wohl daher rühren mag, daß das Platin direkt auf Kautschuk niedergeschlagen wurde, wobei sich möglicherweise Platinsulfid gebildet hat. Daß die dünne Schellackschicht die Sulfidbildung verhindert, ist daraus zu sehen, daß die mittels Kathodenzerstäubung erzeugte Silberschicht schön weiß ist, wenn das Kautschukrohr mit Schellack überzogen ist, während sie in gelblichen, bläulichen Farben spielte, falls das Silber auf das nackte Kautschukrohr niedergeschlagen wurde.

Die feuchten Werte stimmen besser miteinander als die trockenen, was Folge der kleineren Beobachtungsfehler sein kann; vielleicht ist der Zustand der Oberfläche in feuchter Luft besser definiert als in trockener.

15. Um den Wert der Oberflächenspannung an den verschiedenen Stoffen zu erhalten, fassen wir die Werte an den Röhren mit demselben Überzug zu einem Mittelwert zusammen. Diese Werte sind in der Tabelle VII zusammengestellt.

Bei Bildung des Mittelwertes für Schellack wurde Rohr Nr. 3, für Platin Rohr C außer acht gelassen. Es ist bemerkenswert, daß die trockenen Werte der verschiedenen Stoffe große Verschiedenheiten zeigen: Platin — 5,5, Kollodium — 285,7,

während
so sehr
in feuch
der troc
der des

Die
fester S
heit de
Eigensc
Ob dies
Unters
16
Luft a
deren
des fe
gewisse
schicht
Bakke
von g
lich in
wird s
Komp
geben
in Wa
zusam
feucht
nissen
gleich
feucht
festen
des fl

während die feuchten Werte nur ganz wenig differieren. Selbst so sehr verschiedene Stoffe wie Platin und Kollodium geben in feuchter Luft nahe dieselbe Oberflächenspannung, obzwar der trockene Wert des Kollodiums ca. 50mal so groß ist wie der des Platins.

Tabelle VII.

	<i>T</i> trocken	<i>T</i> feucht
Platin	— 5,5	— 2,7
Schellack	31,5	4,3
Kollodium	285,7	4,1
Kautschuck	8,5	5,1

Die auf feuchte Luft bezogene Oberflächenspannung fester Stoff-Wasser ist demnach von der stofflichen Beschaffenheit des festen Stoffs nur wenig abhängig; die individuellen Eigenschaften des letzteren treten stark in den Hintergrund. Ob dieser Befund an vier Stoffen allgemein ist, werden weitere Untersuchungen zeigen.

16. Obiger Befund kann so gedeutet werden: Aus feuchter Luft adsorbiert jeder feste Körper eine dünne Wasserschicht, deren Dicke nur wenig von der stofflichen Beschaffenheit des festen Stoffs abhängt. Dieser Schicht kann man eine gewisse Spannung zuschreiben, ähnlich wie der Übergangsschicht in der Theorie der Kapillarität von van der Waals, Bakker. Die Dichte ist in dieser Schicht variabel und geht von größeren Dichten in der Nähe des festen Stoffs allmählich in jene des Wasserdampfes über. Auch im festen Stoffe wird sich eine Übergangsschicht bilden, wo die Dichte beider Komponenten variabel ist. Die beiden Übergangsschichten geben zusammen eine Spannung σ_i . Taucht der feste Stoff in Wasser, so bilden sich andere Übergangsschichten aus, die zusammen eine Spannung σ_f geben. Die Beobachtung in feuchter Luft gibt demnach $\sigma_f - \sigma_i$. Gemäß den Meßergebnissen ist diese Differenz an allen untersuchten Stoffen nahe gleich groß, was eintreten wird, wenn die Dichte der aus feuchter Luft absorbierten Wasserschicht, dort wo sie an den festen Stoff grenzt, an allen Stoffen nahe gleich der Dichte des flüssigen Wassers ist; dann wird die Spannung der Über-

gangsschicht im festen Stoffe sowohl in feuchter Luft wie auch in Wasser dieselbe sein, so daß $\sigma_f - \sigma_l$ gleich der Differenz der Spannungen der adsorbierten Wasserschicht in flüssigem Wasser und Wasserdampf ist. Der Einfluß des festen Körpers fällt dann aus der Differenz ganz heraus, wenn man die weitere Annahme macht, daß das Dichtegefälle und Dicke der an verschiedenen Stoffen adsorbierten Wasserschicht gleich groß sind; dann wird nämlich nach der Theorie von van der Waals, Bakker auch die Spannung überall die gleiche sein.

Dieser Annahme widersprechen zwar anscheinlich die Untersuchungen von Warburg und Ihmori, Giesen¹⁾, nach denen die adsorbierte Wasserschicht an Metallen viel kleiner ist als an Glas, Quarz, Schellack. Ihre Messungen beziehen sich aber auf ungesättigten Wasserdampf; außerdem wurde bei ihren Versuchen die in der Übergangsschicht im festen Körper befindliche absorbierte Wassermenge mitgemessen. Obige Annahme bezieht sich aber nur auf die adsorbierte Übergangsschicht in Wasser und Wasserdampf.

Nach dieser Deutung ist also die Oberflächenspannung, bezogen auf feuchte Luft, gleich der Spannungsdifferenz der adsorbierten Wasserschicht in flüssigem Wasser und Wasserdampf. Die große Verschiedenheit der auf trockene Luft bezogenen Oberflächenspannung ist der im festen Stoffe adsorbierten Übergangsschicht zuzuschreiben.

17. Vor der Beobachtung stand das Rohr ca. 2 Stunden in mit Wasserdampf gesättigter Luft. Es ist bemerkenswert, daß die Oberflächenspannung von der auf trockene Luft bezogenen ganz verschieden ist, wenn das Rohr nur ganz kurze Zeit mit Wasserdampf in Berührung stand. Ich machte folgenden Versuch: Das Rohr Nr. 5 stand in trockener Luft. Die Empfindlichkeit wurde bestimmt, dann einige Tropfen Wasser in das Gefäß gelassen; nach 5 Minuten kam das Rohr ganz unter Wasser und die Oberflächenspannung wie früher bestimmt. Sie betrug +3,2, während sie, auf trockene Luft bezogen, -5,7 war. Während 5 Minuten stand das Rohr mit Wasserdampf in Berührung; dadurch stieg die Oberflächen-

1) E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 481—507. 1886; T. Ihmori, Wied. Ann. 31. p. 1006—1013. 1887; J. Giesen, Ann. d. Phys. 10. p. 830—844. 1903.

spannung von $-5,7$ auf $+3,2$. Letzterer Wert ist sehr verschieden von dem, den Platin nach längerem Verweilen in feuchter Luft ergab ($-2,0$), das zeigt aber nur, daß die Adsorption nach 5 Minuten noch nicht vollendet ist. Es soll demnächst eingehend untersucht werden, wie der „trockene“ Wert in den „feuchten“ übergeht.

18. Innerhalb der Fehlergrenzen ist T an sämtlichen platinisierten Röhren gleich groß. Die Oberflächenspannung Platin-Wasser ist also konstant, wenn die Dicke der Platinschicht größer als 52μ ist. Die Untersuchung kleinerer Dicken ist im Gange. Patterson¹⁾ fand, daß die spezifische Leitfähigkeit von Platinschichten oberhalb 7μ konstant ist; das steht mit meinen Resultaten nicht im Widerspruch.

19. Die auf trockene Luft bezogene Oberflächenspannung ist bei allen untersuchten Stoffen negativ und, mit Ausnahme des Platins, größer als $7,5$, die Oberflächenspannung des Wassers. Man würde also erwarten, daß das Wasser diese Stoffe gut benetzt. Dem ist aber nicht so; wurden die Röhren aus dem Wasser gezogen, so bildeten sich auf ihnen einzelne Tropfen mit von Null ganz verschiedenem Randwinkel. Nach den Ergebnissen in feuchter Luft kann aber der Randwinkel nicht Null sein: denn taucht der feste Körper teilweise in Wasser, so ist der herausragende Teil von Wasserdampf umgeben; für diesen Teil ist $T_f - T_i$ zwar negativ, aber in absolutem Betrage kleiner als $7,5$, folglich kann der Randwinkel nicht Null sein. Er kann auch nicht konstant sein, denn $T_f - T_i$ hängt davon ab, wie lange der feste Körper mit Wasserdampf in Berührung stand (vgl. 17). In I (p. 326) beschrieb ich Versuche mit einem Kautschukrohr, dessen $T_f - T_i$ negativ; aber größer als $7,5$ war; dieses Rohr wurde auch gut benetzt.

20. Die Größen b und c in Formel (2) hängen mit dem Diffusionskoeffizienten und Grenzbedingungen zusammen. b ist proportional der Quadratwurzel, c der ersten Potenz des Diffusionskoeffizienten, b außerdem zur in der Zeiteinheit absorbierten Wassermenge.²⁾ Die nächste Tab. VIII gibt die Mittelwerte von b und c an nackten, mit Schellack, dann mit Platin überzogenen Kautschukröhren.

1) G. W. Patterson, Phil. Mag. (6) 4. p. 652. 1902.

2) I. p. 332; J. Stefan, l. c.

Tabelle VIII.

	<i>b</i>	<i>c</i>
Kautschuk	— 0,3	— 0,2
Schellack	10,2	2,0
52 $\mu\mu$ Platin . . .	8,4	1,5
104 $\mu\mu$ „	3,5	0,5
208 $\mu\mu$ „	1,2	0,2
416 $\mu\mu$ „	0,5	0,1

Demnach absorbiert Schellack bedeutend mehr Wasser als Kautschuk; sein Diffusionskoeffizient ist größer als der des Kautschuks. Wird Schellack mit Platin überzogen, so sinken *b* und *c* mit wachsender Dicke der Platinschicht wohl deshalb, weil der Diffusionskoeffizient in Platin viel kleiner ist als in Schellack. Daß *b* und *c* mit der Dicke abnehmen, ist dahin zu deuten, daß durch die dünne Platinschicht noch merklich Wasser zum Schellack diffundiert; wird die Schicht dicker, so kommt weniger Wasser an die Grenzschicht Platin-Schellack; *b* und *c* nehmen ab, weil die Grenzdicke in Schellack abnimmt.

Zusammenfassung.

21. a) Es wurde die auf trockene und feuchte Luft bezogene Oberflächenspannung an der Grenze von Kautschuk-Wasser, Schellack-Wasser, Kollodium-Wasser, Platin-Wasser bestimmt.

b) Die auf trockene Luft bezogene Oberflächenspannung ist an den verschiedenen festen Stoffen sehr verschieden; die auf feuchte Luft bezogene ist nahe gleich groß, was als Folge einer adsorbierten Wasserschicht gedeutet werden konnte.

c) Die Grenzflächenspannung Platin-Wasser ist konstant, wenn die Dicke der Platinschicht größer als 52 $\mu\mu$ ist.

(Eingegangen 5. September 1913.)

**13. Die Beugung ebener Lichtwellen
bei beliebiger Lage der Einfallsebene gegenüber
der beugenden Kante;
von August Wiegrefe.**

Die hier in Angriff genommenen Probleme der mathematischen Beugungstheorie, die bei im Unendlichen gelegener Lichtquelle nur eine geradlinige beugende Kante enthalten, gehen in der Hauptsache dadurch über den augenblicklichen Stand der Theorie hinaus, daß in ihnen die Lage der Einfallsebene nicht mehr beschränkenden Bedingungen unterworfen ist. In allen bisherigen Arbeiten ist die Einfallsebene — soweit ebene Wellen in Frage kommen — senkrecht zur beugenden Kante angenommen. Für die bislang theoretisch allein behandelten geradlinigen Kanten ist das meines Wissens auch experimentell der einzig untersuchte Fall.

Für mich lag der Anlaß, meinerseits die Lage der Einfallsebene als beliebig vorauszusetzen, vor allem in methodischen Gesichtspunkten. Es mußte interessieren, inwieweit die elegante Carslaw-Sommerfeldsche Methode, neue Lösungen der Wellengleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ durch komplexe Integrale über bekannte Grundlösungen zu erhalten, zu brauchbaren Ergebnissen führt. Von den zahlreichen unter diesem Gesichtspunkte behandelten Fragen ließ sich eine Reihe von Problemen mit beliebiger Lage der Einfallsebene leicht erledigen: Vor allem die Beugung ebener Wellen durch eine alles reflektierende Halbebene, dann auch der entsprechende Fall für die schwarze und die absolut schwarze Halbebene, ferner für den Fresnel'schen Doppelspiegel bei beliebiger Spiegelöffnung, und schließlich auch für einen Keil aus einer alles reflektierenden und einer schwarzen Halbebene. Von diesen Problemen braucht nur eins ausführlich behandelt zu werden, da sich dann die übrigen leicht durch einfache Verallgemeinerungen oder als Spezialfälle gewinnen lassen; wir wählen hier zur genaueren

Betrachtung als in gewisser Weise einfachstes Problem das der alles reflektierenden Halbebene.

§ 1. Koordinaten und Bedingungen.

Wir legen die beugende Kante der Halbebene mit unendlicher Leitfähigkeit in die z -Achse eines rechtwinkligen, rechtshändigen Systems, dessen positive z -Achse in die Ebene des Schirmes falle, so daß die y -Achse zur Normalen des Schirmes wird. Daneben führen wir noch räumliche Polarkoordinaten durch die Gleichungen

$x = r \sin \psi \cos \varphi$; $y = r \sin \psi \sin \varphi$; $z = r \cos \psi$
ein, wo $0 < \psi < \pi$ ist.

Charakterisieren wir das umgebende Medium durch die Konstante¹⁾

$$k = \sqrt{\epsilon \mu} \cdot \frac{2\pi}{c \cdot \tau},$$

so haben wir bei einfarbigem Lichte von der Periode τ und stationärem Zustande für die komplexen Feldstärken \mathcal{E} und \mathcal{H} mit den Komponenten $X' Y' Z'$ und $A' B' C'$ die Differentialgleichungen zu erfüllen:

$\Delta \mathcal{E} + k^2 \mathcal{E} = 0$; $\text{div } \mathcal{E} = 0$; $\Delta \mathcal{H} + k^2 \mathcal{H} = 0$; $\text{div } \mathcal{H} = 0$.
Das einfallende Licht soll in bekannter Weise aus ebenen, homogenen Wellen¹⁾ bestehen, deren Einfallsebene beliebig zur beugenden Kante der alles reflektierenden Halbebene liegt. Die Einfallsrichtung läßt sich durch $\varphi = \varphi_0$, $\psi = \psi_0$ eindeutig festlegen, wobei φ_0 und ψ_0 in derselben Weise gerechnet werden sollen wie φ und ψ .

Da das zu behandelnde Problem durch die Einführung der beliebigen Lage der Einfallsebene dreidimensional ist, betrachten wir wie beim Fresnelschen Doppelspiegel mit einer punktförmigen Lichtquelle²⁾ zwei einfachere Fälle an Stelle des allgemeinen Polarisationszustandes:

a) $Y' = 0$. Alsdann führt

$$X' = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad Z' = -\frac{\partial u}{\partial z};$$

$$A' = i \frac{c \cdot \tau}{2\pi} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}; \quad B' = -i \frac{c \cdot \tau}{2\pi} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right);$$

$$C' = i \frac{c \cdot \tau}{2\pi} \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial z}$$

1) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Ann. Math. 47. p. 317–374. 1896.

2) A. Wiegrefe, Dissertation, Über einige mehrwertige Lösungen der Wellengleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ und ihre Anwendung in der Beugung-

das räumliche Wellenpotential u ein, das der Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ genügen muß.

b) $B' = 0$, was die Annahme

$$A' = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad C' = -\frac{\partial u}{\partial x};$$

$$X' = -i \frac{c \cdot r}{2\pi} \cdot \frac{1}{s} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}; \quad Y' = i \frac{c \cdot r}{2\pi} \cdot \frac{1}{s} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right);$$

$$Z' = -i \frac{c \cdot r}{2\pi} \cdot \frac{1}{s} \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial z}$$

hervorruft, wo wieder alle Differentialgleichungen für $X' Y' Z' A' B' C'$ erfüllt sind, wenn u dieselbe Gleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ befriedigt.

Für u gelten nun insgesamt die folgenden Bedingungen:

1. u erfüllt bis auf die beugende Kante die Wellengleichung.

2. u und seine ersten und zweiten Differentialquotienten nach $x y z$ müssen überall bis auf die beugende Kante stetig sein und außerdem endlich, auch für $r = \infty$, da die Lichtquelle im Unendlichen liegen soll.

3. Für $\varphi = 0$ und $\varphi = 2\pi$ (d. h. auf dem alles reflektierenden Schirm) müssen die elektrischen Komponenten parallel dem Schirm verschwinden; also muß im Falle a) bzw. b) für $\varphi = 0$ und $\varphi = 2\pi$ gelten:

$$u = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial u}{\partial y} = 0.$$

Für ein anderes φ dürfen diese Bedingungen nicht erfüllt sein.

4. Schließlich muß u samt seinen ersten und zweiten partiellen Differentialquotienten nach x, y und z wegen des Vorhandenseins der einen beugenden Kante auf einer zweiblättrigen Riemannschen Fläche eindeutig sein und daselbst solche Schattenwirkungen liefern, die den Gesetzen der geometrischen Optik nicht widersprechen. Sie müssen offenbar allein und ebenso von φ_0 abhängen wie im Spezialfalle $\psi_0 = \pi/2$.

§ 2. Aufstellung der Lösungen in Form komplexer Integrale.

Nach der Carslaw-Sommerfeldschen Methode geht man zur Gewinnung mehrwertiger Lösungen von $\Delta u + k^2 u = 0$

theorie, Göttingen 1912, p. 52 (im folgenden als Diss. zitiert); oder A. Wiegreffe, Ann. d. Phys. 39. p. 459. 1912.

von den entsprechenden einwertigen Lösungen aus. Letztere ergeben sich dadurch, daß man sich aus dem betreffenden Problem die beugende Kante fortdenkt, also in unserem Falle ebene Wellen mit der Einfallrichtung φ_0, ψ_0 in einem unendlich ausgedehnten Medium mit der Konstanten k betrachtet:

$$u_1 = e^{i k r [\sin \psi_0 \sin \psi \cos (\varphi - \varphi_0) + \cos \psi_0 \cos \psi]}.$$

Diese Grundlösung ist in ein komplexes Integral zu verwandeln unter dem Gesichtspunkte, daß die gesuchte mehrwertige Lösung in φ die Periode 4π haben muß, während sich die Verhältnisse für ψ nicht ändern dürfen. Eine derartige Mehrwertigkeit läßt sich an folgender Funktion anbringen:

$$u_1 = \frac{1}{2\pi} \int_{\varphi_0} e^{i k r [\sin \psi_0 \sin \psi \cos (\varphi - \alpha) + \cos \psi_0 \cos \psi]} \frac{d\alpha}{1 - e^{i(\alpha - \varphi_0)}}.$$

Gegenüber der ursprünglichen Form ist hierin zunächst für φ_0 die Integrationsvariable α gesetzt und dann φ_0 so mit α verbunden, daß φ_0 vorerst die Periode 2π behält und das ganze Integral dabei die Grundlösung darstellt. Logischer wäre es noch, φ auf gleiche Weise durch α zu ersetzen. Man kann in der Tat so verfahren; wir haben hier obige Form gewählt, um später direkter die Resultate der vorhandenen Arbeiten verwerten zu können.

Um aus diesem u_1 die gewünschte zweiwertige Funktion zu erhalten, müssen wir zunächst den geschlossenen Integrationsweg in einen nicht geschlossenen deformieren. Da nun die Exponentialfunktion unter dem Integral bei positivem Imaginärteil von $\sin \psi_0 \sin \psi \cos (\varphi - \alpha) + \cos \psi_0 \cos \psi$ stets endlich bleibt, für $\alpha = \infty$ wie für $r = \infty$ sogar stark gegen Null konvergiert, bei negativem Imaginärteil dagegen sowohl für $\alpha = \infty$ wie für $r = \infty$ unendlich groß wird, dürfen wir den Integrationsweg nur so verwandeln, daß er sich überall auf Gebiete mit der ersten Eigenschaft, „schraffierte Gebiete“, deformieren läßt, so daß besonders die Endpunkte auf schraffiertes Gebiet gelegt werden müssen. Diese Endpunkte werden wir außerdem zweckmäßig ins Unendliche der α -Ebene verschieben, da ihre Lage mit den von φ abhängigen schraffierten Gebieten wechselt, also auch von φ abhängen wird. Bei dieser Wahl der Endpunkte brauchen wir nämlich wegen des Verschwindens der Exponentialfunktion für $\alpha = \infty$ die eben genannte Abhängig-

keit von φ bei Differentiationen von u_1 nach x und y nicht zu berücksichtigen.

Das Vorzeichen des Imaginärteils von $\sin \psi_0 \sin \psi \cos(\varphi - \alpha) + \cos \psi_0 \cos \psi$ hängt nun nur von $\cos(\varphi - \alpha)$ ab, da $\cos \psi_0 \cos \psi$ reell und $\sin \psi_0 \sin \psi$ reell und überdies positiv ist. Daher haben wir hier ganz dieselben schraffierten Gebiete wie bei senkrechter Lage der Einfallsebene zur beugenden Kante. Wir erreichen also alle oben ausgesprochenen Anforderungen in bezug auf den Integrationsweg leicht, wenn wir ihn in die

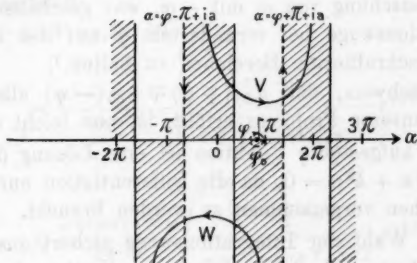


Fig. 1.

bekannten Wege $V + W^1$) verwandeln (Fig. 1), wo V bzw. W von $\pm \omega + \varphi$ bis $\pm \omega + \varphi \pm 2\pi$ geht, ohne die reelle Achse zu schneiden, während für ω gilt:

$$-\pi < \operatorname{Re}(\omega) < 0 \quad \text{und} \quad \operatorname{Im}(\omega) = +\infty > 0.$$

Aus diesem u_1 erhalten wir eine in der gewünschten Weise zweiwertige Funktion, indem wir im Nenner des Integranden statt $\alpha - \varphi_0$ einfach $(\alpha - \varphi_0)/2$ schreiben:

$$u_{(2)} = \frac{1}{2\pi \cdot 2} \int_{V+W} \frac{d\alpha}{1 - e^{\frac{i}{2}(\alpha - \varphi_0)}} e^{ikr [\sin \psi_0 \sin \psi \cos(\varphi - \alpha) + \cos \psi_0 \cos \psi]}.$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ ist hinzugefügt, um noch

$$e^{ikr [\sin \psi_0 \sin \psi \cos(\varphi - \varphi_0) + \cos \psi_0 \cos \psi]}$$

als Residuum zu behalten. Wir behaupten nun, daß wir in

1) Diss. p. 16.

$$\begin{aligned}
 u_{(2)}(+\varphi) \mp u_{(2)}(-\varphi) &= \frac{e^{ikr \cos \psi_0 \cos \psi}}{4\pi} \int_{V+W} \frac{d\alpha}{1 - e^{\frac{i}{2}(\alpha - \varphi_0)}} e^{ikr \sin \psi_0 \sin \psi \cos(\alpha - \varphi)} \\
 &\mp \frac{e^{ikr \cos \psi_0 \cos \psi}}{4\pi} \int_{V_- + W_-} \frac{d\alpha}{1 - e^{\frac{i}{2}(\alpha - \varphi_0)}} e^{ikr \sin \psi_0 \sin \psi \cos(\alpha - \varphi)}
 \end{aligned}$$

die Lösung des Problems der alles reflektierenden Halbebene bei beliebiger Lage der Einfallsebene vor uns haben. V_- und W_- in $u_{(2)}(-\varphi)$ entstehen wie schon in früheren Fällen aus V und W durch Vertauschung von φ mit $-\varphi$, was geschehen muß, um die Integrationswege bei verändertem φ auf den damit auch geänderten schraffierten Bereichen zu halten.¹⁾

Der Nachweis, daß $u_{(2)}(+\varphi) \mp u_{(2)}(-\varphi)$ alle vier Bedingungen unseres Problems erfüllt, ist nun leicht erbracht:

1. Die aufgestellte Funktion ist eine Lösung der Wellengleichung $\Delta u + k^2 u = 0$, da die Differentiation nur unter dem Integralzeichen vorgenommen zu werden braucht.

2. Die Wahl der Integrationswege sichert uns Stetigkeit und Endlichkeit außer in der beugenden Kante $r \sin \psi = 0$ und mit Ausnahme des Spezialfalles $\sin \psi_0 = 0$. Über letzteren siehe § 5. Für $r = +\infty$ speziell bleiben nur Residuen übrig, die $u_1(+\varphi) \mp u_1(-\varphi)$ liefern, von denen $u_1(+\varphi)$ für $-\pi + \varphi_0 < \varphi < +\pi + \varphi_0$ und $u_1(-\varphi)$ für $-\pi - \varphi_0 < \varphi < +\pi - \varphi_0$ gebraucht werden muß.

3. Unter der sofort zu beweisenden Annahme, daß die Funktionen unter den Integralen in φ die Periode 4π haben, ist dargetan, daß für $\varphi = 0$ und $\varphi = 2\pi$ — allgemein für $\varphi = 2h\pi$ — die Integrationswege V und V_- bzw. W und W_- identisch oder äquivalent werden. Das gilt dagegen nicht mehr für $\varphi = \pi$ oder irgend ein anderes φ . Außerdem werden aber für $\varphi = 0$ und $\varphi = 2h\pi$ auch die Integrationselemente von $u(+\varphi)$ und $u(-\varphi)$ einander gleich, so daß zunächst der Fall a) erledigt ist. Da nun weiter $\frac{\partial u_1(+\varphi)}{\partial y} = -\frac{\partial u_1(-\varphi)}{\partial y}$

ist, so ist auch die Grenzbedingung im Falle b) erfüllt.

4. Durch die Substitution $\alpha - \varphi = \alpha'$ bzw. $\alpha + \varphi = \alpha''$

1) Diss. p. 47.

in $u_{(2)}(+\varphi)$ bzw. $u_{(2)}(-\varphi)$ erkennt man sofort die Richtigkeit der Behauptung, daß unsere Lösung in φ die Periode 4π besitzt. Das gleiche gilt daher auch für die Differentialquotienten von $u_{(2)}$. Die Schattenwirkungen sind schließlich dieselben wie im Spezialfalle $\psi_0 = \pi/2$, da sie nur von der Lage der Pole der Integrationselemente zu den Integrationswegen abhängen¹⁾ und beide durch die Einführung von $\cos \psi_0 \neq 0$ nicht berührt werden.

Zum Schluß setzen wir unsere Lösung noch in einer Form mit von φ unabhängigem, festem Integrationsweg ω bis $\omega + 2\pi$ hierher²⁾

$$u_{(2)}(+\varphi) \mp u_{(2)}(-\varphi) = \frac{e^{ikr \cos \psi_0 \cos \psi}}{2\pi \cdot 2i} \int_{(\omega)}^{(\omega+2\pi)} \frac{\sin \frac{\zeta}{2} d\zeta}{\cos \frac{\zeta}{2} - \cos \frac{\varphi - \varphi_0}{2}} e^{ikr \sin \psi_0 \sin \psi \cos \zeta} \mp \frac{e^{ikr \cos \psi_0 \cos \psi}}{2\pi \cdot 2i} \int_{(\omega)}^{(\omega+2\pi)} \frac{\sin \frac{\zeta}{2} d\zeta}{\cos \frac{\zeta}{2} - \cos \frac{\varphi + \varphi_0}{2}} e^{ikr \sin \psi_0 \sin \psi \cos \zeta}.$$

§ 3. Die Lösungen einiger weiterer Beugungsprobleme bei beliebiger Lage der Einfallsebene.

Aus der soeben gewonnenen Lösung für die Beugung um die alles reflektierende Halbebene lassen sich nun die Lösungen schon für den Spezialfall $\psi_0 = \pi/2$ behandelter Probleme ohne weiteres hinschreiben. So erhalten wir in bekannter Weise für die schwarze Halbebene:³⁾

$$u_{(n)} = \frac{e^{ikr \cos \psi_0 \cos \psi}}{2\pi n} \int_{V+W} \frac{d\alpha}{1 - e^{\frac{i}{n}(\alpha - \varphi_0)}} e^{ikr \sin \psi_0 \sin \psi \cos(\alpha - \varphi)},$$

speziell für die absolut schwarze Halbebene:⁴⁾

$$u_{(\infty)} = - \frac{e^{ikr \cos \psi_0 \cos \psi}}{2\pi i} \int_{V+W} \frac{d\alpha}{\alpha - \varphi_0} e^{ikr \sin \psi_0 \sin \psi \cos(\alpha - \varphi)},$$

1) Diss. p. 21.

2) A. Sommerfeld, l. c. p. 343.

3) W. Voigt, Komp. der theor. Phys. II, p. 768, od. A. Wiegrefe, Diss. p. 13 u. 16.

4) Diss. p. 47 oder Ann. d. Phys. 39. p. 457. 1912.

ferner für einen Keil aus zwei alles reflektierenden Halbebenen von der beliebigen Winkelöffnung χ :¹⁾

$$u\left(\frac{\chi}{\pi}\right)(+\varphi) \mp u\left(\frac{\chi}{\pi}\right)(-\varphi) \\ = \frac{e^{ikr} \cos \psi_0 \cos \psi}{2i\chi} \int_{(\omega)}^{\omega+2\pi} \frac{\sin \frac{\pi \zeta}{\chi} d\zeta}{\cos \frac{\pi \zeta}{\chi} - \cos \frac{\pi}{\chi}(\varphi - \varphi_0)} e^{ikr \sin \psi_0 \sin \psi \cos \zeta} \\ \mp \frac{e^{ikr} \cos \psi_0 \cos \psi}{2i\chi} \int_{(\omega)}^{\omega+2\pi} \frac{\sin \frac{\pi \zeta}{\chi} d\zeta}{\cos \frac{\pi \zeta}{\chi} - \cos \frac{\pi}{\chi}(\varphi + \varphi_0)} e^{ikr \sin \psi_0 \sin \psi \cos \zeta},$$

oder in anderer Form:

$$u\left(\frac{\chi}{\pi}\right)(+\varphi) \mp u\left(\frac{\chi}{\pi}\right)(-\varphi) \\ = \frac{e^{ikr} \cos \psi_0 \cos \psi}{2\chi} \int_{V+W} \frac{d\alpha}{1 - e^{\frac{i\pi}{\chi}(\alpha - \varphi_0)}} e^{ikr \sin \psi_0 \sin \psi \cos(\alpha - \varphi)} \\ \mp \frac{e^{ikr} \cos \psi_0 \cos \psi}{2\chi} \int_{V+W} \frac{d\alpha}{1 - e^{\frac{i\pi}{\chi}(\alpha - \varphi_0)}} e^{ikr \sin \psi_0 \sin \psi \cos(\alpha + \varphi)}.$$

Schließlich läßt sich auch das bisher noch nicht im Spezialfall $\psi_0 = \pi/2$ gelöste Problem der Beugung durch einen Keil aus einer alles reflektierenden und einer schwarzen Halbebene erledigen:

$$u_{(2n)}(+\varphi) \mp u_{(2n)}(-\varphi) \\ = \frac{e^{ikr} \cos \psi_0 \cos \psi}{2\pi \cdot 2n} \int_{V+W} \frac{d\alpha}{1 - e^{\frac{i}{2n}(\alpha - \varphi_0)}} e^{ikr \sin \psi_0 \sin \psi \cos(\alpha - \varphi)} \\ \mp \frac{e^{ikr} \cos \psi_0 \cos \psi}{2\pi \cdot 2n} \int_{V+W} \frac{d\alpha}{1 - e^{\frac{i}{2n}(\alpha - \varphi_0)}} e^{ikr \sin \psi_0 \sin \psi \cos(\alpha + \varphi)}.$$

Dabei ist die alles reflektierende Halbebene nach $\varphi = 0$ gelegt, so daß $u = 0$ bzw. $\partial u / \partial y = 0$ im physikalischen Blatte allein für $\varphi = 0$ gilt, im angehängten Riemannschen Raume außerdem noch für $\varphi = \pm 2n\pi$. Der schwarze Schirm, der auch nicht eben zu sein braucht²⁾, kann beliebig gewählt werden.

1) Diss. p. 49 oder Ann. d. Phys. 39. p. 458. 1912.

2) W. Voigt, Gött. Nachr. 1899. p. 4.

Halb- kann auch den Wert ∞ annehmen, was auf einen Keil aus einer alles reflektierenden und einer absolut schwarzen Halbebene hinführt.

§ 4. Umsetzung der komplexen Integrale in Annäherungen und Diskussion der Lösungen.

Für die Behandlung der erhaltenen komplexen Integrale ist es natürlich in allen Fällen von großem Vorteile, daß sich die Integrationsvariablen in den Integralen in ganz derselben Weise vorfinden wie im Spezialfalle $\psi_0 = \pi/2$. Der Faktor $e^{ikr \cos \psi \cos \psi_0}$ kommt ja für die Integration gar nicht in Frage und im Integrale steht nur an Stelle der Konstanten kr der für die Integration auch als konstant zu behandelnde Ausdruck $kr \sin \psi \sin \psi_0$. Wir können somit alle früheren Annäherungen¹⁾ einfach übertragen, wenn wir in ihnen nur $kr \sin \psi \sin \psi_0$ für kr schreiben und den Faktor $e^{ikr \cos \psi_0 \cos \psi}$ hinzufügen. Es ist daher bloß noch zu überlegen, wie sich dadurch, d. h. natürlich nur durch $kr \sin \psi \sin \psi_0$ statt kr , der Gültigkeitsbereich der drei Arten¹⁾ von Annäherungen, die wir stets aufstellten, ändert:

1. Die in der unmittelbaren Umgebung der beugenden Kante $r = 0$ verwendbaren, aber überall konvergierenden Reihen mit Besselschen Funktionen²⁾ waren Potenzreihen mit kr als Reihenvariabler. Durch die Einführung von $kr \sin \psi_0 \sin \psi$ wird natürlich zunächst die beugende Kante durch $r \sin \psi = 0$ definiert statt durch $r = 0$. Der Faktor $\sin \psi_0$ wirkt dann auf eine Vergrößerung des Gültigkeitsbereichs dieser Annäherungen hin für alle $\psi_0 \geq \pi/3$. Den Spezialfall $\psi_0 = 0$ bzw. π , in dem alle Glieder bis auf das erste zu Null werden, wollen wir nachher noch besonders besprechen.

2. Für die direkte Umgebung der Schattengrenzen hat Hr. Sommerfeld im Falle des alles reflektierenden Schirms einen überall gültigen Ausdruck aufgestellt³⁾, der natürlich

1) A. Sommerfeld, Ann. Math. 47. p. 346, 359, 360—361. 1896; A. Wiegrefe, Diss. p. 17, 18, 24, 25, 30, 56, 57—59, 61 od. Ann. d. Phys. 39. p. 451, 462, 463—465, 466. 1912.

2) A. Sommerfeld, l. c. p. 346; A. Wiegrefe, Diss. p. 18, 56; Ann. d. Phys. l. c. p. 462.

3) A. Sommerfeld, l. c. p. 359; A. Wiegrefe, Diss. p. 17.

auch bei den hier eintretenden Änderungen seine Allgemeingültigkeit behält. Für den absolut schwarzen Schirm kommt eine in der ganzen Riemannschen Fläche konvergierende unendliche Integralreihe¹⁾ in Betracht, deren erstes Glied in der direkten, noch nicht genau umgrenzbaren Umgebung²⁾ der Schattengrenzen allein mit einer beliebigen Genauigkeit gebraucht werden kann. Da sich in dieser Reihe kr hauptsächlich in der oberen Grenze von Integralen der Form

$$- \sqrt{\frac{kr}{2}} |P| \int_{-\infty}^{\frac{e^{-i\tau^2}}{\tau^h}} d\tau$$

befindet, wo $P = \varphi - \varphi_0 - \pi$ bzw. $= \varphi - \varphi_0 + \pi$ den Winkelabstand von den Schattengrenzen $\varphi = \varphi_0 \pm \pi$ angibt und $h = 0, 2, 4 \dots$ ist, so kann P um so größer werden, je kleiner $\sin \psi_0$ in $kr \sin \psi \sin \psi_0$ ist, da es bei Gebrauch nur des ersten Gliedes im wesentlichen darauf ankommt, daß diese Integrale möglichst klein sind. Der Gültigkeitsbereich dieser Annäherungen vergrößert sich also. Und das um so mehr, als auch noch vor allen Integralen mit Ausnahme des ersten der Faktor $(kr \sin \psi_0 \sin \psi)^h$ zu stehen kommt, wo $h \geq 1$ ist. Im Falle $\sin \psi_0 = 0$ bleibt daher sogar nur das erste Glied übrig. Darauf kommen wir später noch zu sprechen.

Ganz ähnlich liegen nun die Verhältnisse für beliebiges n und für den Keil mit $n = \chi/\pi$. Auch hier ergibt sich eine Vergrößerung des Gültigkeitsbereichs der durch das erste Glied einer semikonvergenten Integralreihe dargestellten Annäherung³⁾ für die Umgebung der Schattengrenzen. Wie aber schon die Reihe selbst nicht mehr auf der ganzen Riemannschen Fläche gilt, fallen auch nicht für $\psi_0 = 0$ oder π alle Glieder der Reihe bis auf das erste fort, da hier auch die höheren Reihenglieder teilweise nicht den Faktor $kr \sin \psi_0 \sin \psi$ haben. Den Fall des Keils aus einer alles reflektierenden und einer schwarzen Halbebene haben wir natürlich in den obigen Auseinandersetzungen gleich mit erledigt.

1) Diss. p. 30; Ann. d. Phys., l. c. p. 451.

2) Diss. p. 33.

3) Diss. p. 57—59; Ann. d. Phys., l. c. p. 463—465.

3. In bestimmter, aber auch noch nicht formelmäßig festgelegter Entfernung von der beugenden Kante und den Schattengrenzen¹⁾ genügt in allen Problemen zur Darstellung der Lösungen das erste Glied einer semikonvergenten Reihe²⁾ nach Potenzen von $1/k r$, also in unserem Falle nach $1/k r \sin \psi \sin \psi_0$. Hier wird mithin das Gebiet vergrößert, in dem diese Annäherung nicht mehr gilt; im Falle $\sin \psi_0 = 0$ ist sogar die ganze Reihe unbrauchbar.

Sehen wir daher noch von dem Falle $\sin \psi_0 = 0$ ab, so können wir alles in allem auch in unseren verallgemeinerten Problemen in allen wichtigen Gebieten brauchbare Annäherungen verwenden.

Was nun die Änderung der Erscheinung durch die Einführung der beliebigen Lage der Einfallsebene angeht, so hängt auch sie wieder von dem Faktor $e^{i k r \cos \psi_0 \cos \psi} = e^{i k z \cos \psi_0}$ und von $k r \sin \psi \sin \psi_0$ ab. Der Faktor vor dem Integral veranlaßt die Entstehung eines periodischen Zustandes in der Richtung der beugenden Kante mit der Periode $z = \frac{2\pi}{k \cos \psi_0} = \frac{\lambda}{\cos \psi_0}$, die für $\sin \psi_0 = 0$ den Wert $\pm \lambda$ annimmt. Für $\psi_0 = \pi/2$ waren die Ebenen senkrecht zur z -Achse gleichwertig. Die Anwesenheit von $k r \sin \psi_0 \sin \psi$ in unseren Funktionen an Stelle von $k r$ weist auf eine Verzerrung des ganzen Bildes im Falle $\psi_0 = \pi/2$ hin. Bezeichnet l das stets positiv gerechnete Lot auf der z -Achse nach irgend einer Richtung hin, so steht jetzt $l \sin \psi_0$ für l , denn für $\psi_0 = \pi/2$ stellt r weiter nichts dar als das Lot l . Daher ist die Verzerrung eine Vergrößerung proportional mit $\sin \psi_0$.

Nun bestand die Erscheinung für $\psi_0 = \pi/2$ in der Hauptsache stets aus einer gedämpften Zylinderwelle $\sqrt{\frac{\lambda}{r}} e^{-i k r}$ neben der einfallenden ebenen Welle $e^{i k r \cos(\varphi - \varphi_0)}$. Die Achse des Zylinders war die beugende Kante. Statt dessen erhalten wir jetzt in allen Gebieten außerhalb der direkten Umgebung der

1) Diss. p. 26.

2) A. Sommerfeld, l. c. p. 360–361; A. Wiegrefe, Diss. p. 18, 24, 25, 56; Ann. d. Phys., l. c. p. 451, 462.

Schattengrenzen und der beugenden Kante neben der einfallenden Welle $e^{i k r [\sin \psi \sin \psi_0 \cos (\varphi - \varphi_0) + \cos \psi \cos \psi_0]}$ eine gedämpfte Welle

$$\sqrt{\frac{\lambda}{r \sin \psi \sin \psi_0}} e^{i k r \cos \psi \cos \psi_0} \cdot e^{-i k r \sin \psi \sin \psi_0} = \sqrt{\frac{\lambda}{l \sin \psi_0}} e^{i k r \cos (\psi + \psi_0)}$$

Die Dämpfung ist also eine geringere geworden, und zwar um so mehr, je näher $\sin \psi_0$ an Null liegt. Sodann erhalten wir wegen

$$r \cos (\psi + \psi_0) = z \cos \psi_0 - l \sin \psi_0$$

an Stelle der Zylinderwellen Kegelwellen mit der Spitze auf der z -Achse, die zugleich Kegelachse ist. In der z - l -Halbebene sind ja die Kurven gleicher Phase Gerade mit dem Richtungswinkel $\pi/2 - \psi_0$ für $\psi_0 < \pi/2$ bzw. $3\pi/2 - \psi_0$ für $\psi_0 > \pi/2$ (Fig. 2). Für $\psi_0 = \pi/2$ ist die Spitze des Kegels unendlich

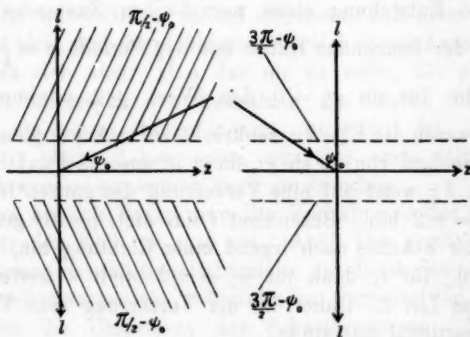


Fig. 2.

weit entfernt und die Geraden gehen in Parallelen zur z -Achse über. Für $\psi_0 = 0$ oder π würde die ebene Kegelöffnung zu π , falls für diesen Fall die obige Formel noch Gültigkeit hätte. Die Geraden würden dann senkrecht zur beugenden Kante stehen. Aber auch bei beliebigem ψ_0 haben wir die obige Formel und damit die Fig. 2 noch einer Einschränkung zu unterwerfen; beide gelten nur in einem Abstände von der beugenden Kante, in deren Nähe noch andere Glieder Einfluß gewinnen. Dem ist in der Figur durch die gestrichelten

Parallelen zur z -Achse Rechnung getragen, zwischen denen die Zylinderwellen nicht mehr angenommen werden dürfen. Die Fortschreitungsrichtung der Wellen ist stets von der beugenden Kante abgekehrt.

§ 5. Streifender Einfall ebener Wellen in Beugungsproblemen.

Bislang hatten wir allein den Fall $\sin \psi_0 = 0$ aus unseren Betrachtungen ausschließen müssen. Wir wollen zeigen, daß wir auch ihn durch reelle Ausdrücke beherrschen. Setzt man etwa gleich im allgemeinsten Probleme, dem des Keils aus zwei alles reflektierenden Halbebenen, $\sin \psi_0 = 0$ ein, so erhält man:

$$u\left(\frac{\zeta}{\pi}\right)(+\varphi) \mp u\left(\frac{\zeta}{\pi}\right)(-\varphi) = \frac{e^{(\pm)ikr \cos \psi}}{2i\chi} \int_{(\omega)}^{(\omega+2\pi)} \frac{\sin \frac{\pi}{\chi} \zeta}{\cos \frac{\pi}{\chi} \zeta - \cos \frac{\pi}{\chi} (\varphi - \varphi_0)} d\zeta \\ \mp \frac{e^{(\pm)ikr \cos \psi}}{2i\chi} \int_{(\omega)}^{(\omega+2\pi)} \frac{\sin \frac{\pi}{\chi} \zeta}{\cos \frac{\pi}{\chi} \zeta - \cos \frac{\pi}{\chi} (\varphi + \varphi_0)} d\zeta.$$

Es stehen also unter den Integralen jetzt nur eindeutige Funktionen der Integrationsvariablen, so daß die Einteilung der ζ -Ebene in schraffierte und nichtschraffierte Gebiete überflüssig wird. Die Integrale selbst liefern so lediglich Residuen und zwar für jeden Pol $\zeta = \varphi \mp \varphi_0 + 2j\chi$, wo $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, je ein Residuum $2i\chi$, wie man leicht an der Form der Integrale mit den Integrationswegen $V_{\pm} + W_{\pm}$ bestätigt, wenn man in die Geraden $\alpha = \pm \pi + \varphi \mp \varphi_0 + ia$ und die Schleife um den Pol φ_0 transformiert. Das Wellenpotential stellt sich also als eine Summe von Residuen dar:

$$\left[u\left(\frac{\zeta}{\pi}\right)(+\varphi) \mp u\left(\frac{\zeta}{\pi}\right)(-\varphi) \right]_{\sin \psi_0 = 0} = \left(\sum e^{ikz} \right) \mp \left(\sum e^{ikz} \right).$$

Ihre Anzahl richtet sich nach dem jeweiligen Werte von χ und ist bei irrationalem π/χ unendlich groß. Die Klammern um die Summen sollen andeuten, daß diese Residua nicht ohne weiteres in dieselben Gebieten fallen, also z. B.

nicht etwa im Falle a) stets Null erscheint. Die Gebiete für die einzelnen Residuen sind dieselben wie im Falle $\psi_0 = \pi/2$, also für $u(+\varphi)$ bzw. $u(-\varphi)$: $-\pi + \varphi_0 + 2j\chi < \varphi < +\pi + \varphi_0 + 2j\chi$ bzw. $-\pi - \varphi_0 + 2j\chi < \varphi < +\pi - \varphi_0 + 2j\chi$. Nun kann im Falle $\sin \psi_0 = 0$ die Richtung φ_0 noch beliebig gewählt werden. Und offenbar wird es für die Schattenverhältnisse z. B., die sich ja nach der Verteilung der Residuen richten, nicht gleichgültig sein, in welcher Ebene $\varphi_0 = \text{konst.}$ wir in die beugende Kante $\sin \psi_0 = 0$ hineingehen, da sich doch die Schirme in der Richtung der beugenden Kante nach Unendlich ausdehnen.

Stets aber ergibt sich nach obigem vor allem, daß das Wellenpotential, und damit auch die elektrischen und magnetischen Kraftkomponenten keine Beugungserscheinungen aufweisen. Das gilt, wie leicht zu überschauen, auch für die alles reflektierende und die schwarze Halbebene, wie auch für den Keil aus einer alles reflektierenden und einer schwarzen Halbebene.

Weiterhin ist das Wellenpotential nur von z abhängig, nicht mehr von x und y . Daher sind stets die Komponenten Z' und C' gleich Null, ferner im Falle a) noch A' , im Falle b) X' .

Um überblicken zu können, wie es im Falle a) mit X' und B' , im Falle b) mit Y' und A' steht, wollen wir kurz als Beispiel den alles reflektierenden Schirm mit $\psi_0 = 0$ und $\varphi_0 = \pi/2$ betrachten. Die hier nur in der Zahl von zweien vorhandenen Residuen e^{ikz}

$$u_{(2)}(+\varphi) \mp u_{(2)}(-\varphi) = (e^{ikz}) \mp (e^{ikz})$$

sind anzusetzen für $-\pi/2 < \varphi < 3\pi/2$ bzw. $-3\pi/2 < \varphi < \pi/2$, so daß im Falle a) im physikalischen Raume $0 < \varphi < 2\pi$ allein für $\pi/2 < \varphi < 3\pi/2$ das Residuum e^{ikz} gilt und sonst im physikalischen Raume die Lichtbewegung Null ist. In diesem und nur diesem eben genannten Gebiete sind daher X' und B' von Null verschieden. Im Falle b) ist in demselben Gebiete e^{ikz} allein, für $0 < \varphi < \pi/2$ sind dagegen die beiden Residuen $e^{ikz} + e^{ikz}$ zu gebrauchen, während für $3\pi/2 < \varphi < 2\pi$ absoluter Schatten herrscht. Hier, in diesen ausgearteten Fällen, kommen

1) Diss. p. 56; Ann. d. Phys., l. c. p. 462.

also Schattengrenzen ohne Beugungserscheinungen vor. Natürlich ist das wiederum nur eine Folge der unendlichen Ausdehnung des Schirms in Richtung der einfallenden Welle, d. h. eine Folge einer Vereinfachung der Voraussetzungen in der Theorie. Die Tatsache, daß im Falle a) die Lichtbewegung über dem Schirm Null, im Falle b) gleich dem Doppelten des einfallenden Lichts ist, erklärt sich daraus, daß bei a) die elektrische Kraft wegen $\psi_0 = 0$ parallel dem Schirm schwingt, auf dem Schirm aber Null sein muß, daß sie dagegen im Falle b) senkrecht zum Schirm steht, und daß die parallel dem Schirm schwingende magnetische Kraft von den Grenzbedingungen nicht direkt berührt wird. Damit dürfte auch der Fall $\sin \psi_0 = 0$ erledigt sein.

Ähnliche ausgeartete Probleme, wie das hier behandelte, kann man übrigens auch schon für $\psi_0 = \pi/2$ auffinden, wenn man $\varphi_0 = 0$ oder beim Doppelspiegel auch $\varphi_0 = \chi$, beim alles reflektierenden Schirm $\varphi_0 = 2\pi$ wählt. Hier ergeben sich, allerdings ausschließlich im Falle a), in dem die elektrische Kraft parallel zur beugenden Kante schwingt, teilweise keine Beugungserscheinungen. Stets sind sie jedoch bei den schwarzen Halbebenen vorhanden. Fehlen die Beugungserscheinungen, so ist hier aber immer überall im Raume die elektrische und magnetische Kraft identisch Null. Hier müssen nämlich auch die Residuen ganz fortfallen, weil der einfallenden Welle wegen $\varphi = 0$ wie quer dazu überall eine ganz gleiche reflektierte Welle entsprechen muß und für $\varphi = 0$ die im Falle a) doch allein parallel dem Schirm vorhandene elektrische Kraft verschwinden muß.

Im Falle b) besteht natürlich die Komponente X' lediglich aus gebeugten Wellen entsprechend der gegenseitigen Lage von elektrischer und magnetischer Kraft zur Fortpflanzungsrichtung.

Daß das Fortfallen auch der Residuen über einem alles reflektierenden Schirm bei streifendem Einfall von der Seite des Schirms her und das damit eventuell gänzliche Nullwerden aller Kraftkomponenten im Raume in der Tat nur von der unendlichen Ausdehnung des Schirmes herrührt, erkennt man leicht aus dem Falle $\psi_0 = \pi/2$, $\varphi_0 = \pi$ beim alles reflektieren-

den Schirm (in $\varphi = 0$ gelegen), für den allein dieser Spezialfall Wichtigkeit hat. Da gibt es nämlich im Falle a) Beugungserscheinungen, und es fehlt das Residuum lediglich der Komponente A' . Im Falle b) dagegen treten keine Beugungserscheinungen ein, es ist $X' = 0$, und C' und Y' bestehen lediglich aus ebenen Wellen, die in der ganzen Riemannschen Fläche von $\varphi = -2\pi$ bis $\varphi = +2\pi$ anzusetzen sind. Hier gibt also der alles reflektierende Schirm im Falle b) für den physikalischen Raum gar keine Einwirkung auf die einfallende Welle, kann er doch auch weder auf eine magnetische Kraft noch auf eine zu ihm senkrechte elektrische Kraft Einfluß gewinnen. Im Falle a) dagegen vermag er zu wirken, da die einfallende Welle aber nicht schon von Unendlich her von ihm beeinflußt wird, erhalten wir nicht identisch Null.

Zusammenfassung und Schluß.

In der vorhergehenden Arbeit ist auf Grund neuer strenger Lösungen der Wellengleichung, die bei Anwendung derselben Methode noch für weitere Beugungsprobleme wichtig sein werden, z. B. für die Viertelebene, der Einfluß besprochen, den die Einführung der beliebig unsymmetrischen Lage der Einfallsebene ebener Wellen auf eine Reihe von Beugungsproblemen mit einer beugenden Kante ausübt. Im Anschluß daran sind noch zahlreiche Fälle betrachtet, in denen die strenge Sommerfeldsche Theorie wegen der unendlichen Leitfähigkeit der unendlich großen Schirme oder auch schon allein wegen der unendlichen Ausdehnung der Schirme keine Beugungserscheinungen trotz der Anwesenheit der beugenden Kante liefert.

Beobachtungen zu diesen Problemen, zu denen Hr. Geheimrat Voigt anregte und in liebenswürdigster Weise Platz im Institut zur Verfügung stellte — wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank ausspreche — konnten leider bislang nicht ausgeführt werden, da ich zurzeit durch eine experimentelle chemische Arbeit in Anspruch genommen bin.

Göttingen, den 9. September 1913.

(Eingegangen 11. September 1913.)

14. *Über die Ausbreitung elektromagnetischer
Wellen in dispergierenden Medien;
von W. Esmarch.*

1. Der Vorgang der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem mit Elektronen oder Ionen beladenen Medium ist bisher meist in der Weise behandelt worden, daß in dem Grundschemata der Maxwellschen Gleichungen als Ausdruck für die Dichte des Stromes die Summe von Verschiebungs- und Polarisationsstrom gesetzt wurde und die Polarisation als Funktion der im betrachteten Punkt herrschenden Feldstärke aus einer Schwingungsgleichung bestimmt wurde. Es wird dabei ausschließlich der stationäre Schwingungszustand in Betracht gezogen, und die sich ergebenden Ausdrücke für Brechungsexponent, Absorptionskoeffizient usw. beziehen sich auch nur auf diesen Fall. Diese Art der Behandlung ist zwar formal sehr einfach, hat aber den großen Nachteil, daß sie das eigentliche physikalische Wesen des Vorganges durchaus im Dunkeln läßt — ein Umstand, der schon öfters zu Unklarheiten und Mißverständnissen Veranlassung gegeben hat. So ist man sich beispielsweise lange Zeit hindurch nicht darüber klar gewesen, daß die beobachtbare Fortpflanzungsgeschwindigkeit stationär ausgebildeter Wellen in einem ponderablen Medium nichts weiter als die Geschwindigkeit ist, mit der die Phase der Welle sich ausbreitet, während die sogenannte Signalgeschwindigkeit stets der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum gleich ist — ein Punkt, der erst in einer neueren Arbeit von Hrn. A. Sommerfeld¹⁾ endgültig klargestellt worden ist. Ein weiterer Übelstand der gewöhnlichen Behandlungsweise ist der, daß sie bloß stationäre Schwingungszustände beherrscht. Denn wenn man zur Behandlung solcher Fälle übergehen will, bei denen die

1) A. Sommerfeld, *Phys. Zeitschr.* 8. p. 841. 1907; *Festschr. für H. Weber* 1912.

freien Schwingungen der Elektronen eine überwiegende Rolle spielen, läßt diese Methode in Stich und das Fehlen einer klaren physikalischen Anschauung macht sich hier höchst unangenehm fühlbar. Nun haben bereits Lord Rayleigh,¹⁾ N. Kasterin²⁾ und andere den Durchgang akustischer Wellen durch ein mit festen Teilchen erfülltes Medium behandelt, indem sie die durchgehende Welle berechneten, die durch Superposition der primären und der von den Teilchen reflektierten Wellen gebildet wird. Es zeigte sich, daß die Phasengeschwindigkeit (und die Amplitude) der Wellen durch die Sekundärwellen abgeändert wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge, und Hr. N. Kasterin, der das Problem unter sehr allgemeinen Bedingungen behandelte, zeigte, daß die Dispersionskurve in ihren Hauptzügen den aus der Optik bekannten Verlauf nimmt. Trotz dieser Arbeiten scheinen mir aber in dem analogen Vorgang des Durchganges elektromagnetischer Wellen durch ein ponderables Medium manche Punkte noch unaufgeklärt zu sein, vor allem was den Vorgang der Reflexion anbetrifft. Dieser ist bisher immer nur formal aus der Annahme von Grenzbedingungen gefolgert aber in seinen Einzelheiten nicht hinreichend klar verstanden worden. Im Grunde genommen ist ja die Methode der Grenzbedingungen ihrem Wesen nach der Elektronentheorie fremd: denn diese beansprucht alle Wirkungen allein aus der Verteilung und Bewegung der Elektronen abzuleiten. Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, diese Lücken der Theorie auszufüllen.

Das Problem wird nach zwei etwas abweichenden Methoden behandelt: die zweite dieser Methoden ist etwas weniger einfach als die erste aber weit allgemeiner und ihrem Wesen nach auch auf den nichtstationären Anfangszustand anwendbar. Doch will ich von diesem letzteren zunächst noch absehen und behalte mir vor, darauf in einem weiteren Aufsatz einzugehen.

2. Wir wollen annehmen, daß eine ebene Welle in Richtung der positiven x durch ein mit schwingungsfähigen Elektronen beladenes unbegrenztes Medium zieht. Durch parallele zur X -Achse

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 47. p. 377. 1899.

2) N. Kasterin, Verslagen, Kon. Akad. Amsterdam 1898. p. 460; Dissert. (russ.) 1903.

senkrechte Ebenen teilen wir unser Medium in dünne Schichten, deren Dicke dx klein gegen die Wellenlänge des durchgehenden Wellenzuges sei, trotzdem aber noch in jedem endlichen Teil eine große Anzahl Elektronen enthalte. In jeder Schicht werden dann die Elektronen in Abhängigkeit von der elektrischen Kraft der einfallenden Welle etwa in Richtung der Z -Achse schwingen und zwei ebene elektromagnetische Wellen nach beiden Seiten der betrachteten Schicht aussenden, wie in § 3 näher ausgeführt wird. Infolgedessen wird das Medium an jeder Stelle von zwei Wellenzügen von entgegengesetzter Fortpflanzungsrichtung durchsetzt: der erste Wellenzug setzt sich zusammen aus der Primärwelle und den in der Richtung der positiven x fortschreitenden Sekundärwellen (erstes System der Sekundärwellen); er bildet die *durchgehende* Welle. Der zweite Wellenzug setzt sich zusammen aus den in Richtung der negativen x fortschreitenden Sekundärwellen (zweites System der Sekundärwellen) und bildet die *reflektierte* Welle. Was nun die elektrische Kraft anbetrifft, die in einer bestimmten Schicht die dort befindlichen Elektronen zu Schwingungen anregt, so ist dieselbe natürlich gleich der *Summe* der elektrischen Vektoren der beiden die Schicht passierenden Wellenzüge, des durchgehenden und des reflektierten; sie ist nicht etwa identisch mit der elektrischen Kraft der durchgehenden Welle (Primärwelle + erstes System der Sekundärwellen), und es ist sehr wichtig, diesen Umstand stets im Auge zu behalten. Sind wir imstande die Sekundärwellen zu berechnen, so können wir auch sogleich die resultierenden Wellen (durchgehende und reflektierte) bestimmen, sowie Absorptions- und Brechungsexponenten ermitteln. Interessant ist, daß also auch die Reflexion in unserer Betrachtungsweise sich als ein Strahlungsvorgang darstellt, der in *sämtlichen* Schichten des von der Primärwelle durchlaufenen Mediums seinen Ursprung nimmt, nicht etwa bloß in der Nähe der Grenzschicht infolge des Bestehens von Grenzbedingungen.

3. Um nun die soeben geschilderten Vorgänge quantitativ zu verfolgen, müssen wir zunächst die elektrischen und magnetischen Wellen berechnen, die von einer ebenen, sehr dünnen Schicht ausgesandt werden, wenn in dieser Schicht sämtliche schwingungsfähigen elektrischen Ladungen mit gleicher Am-

plitude und gleicher Phase in einer bestimmten, der Schicht parallelen Richtung schwingen. Es sei z. B. die Schicht mit Dipolen von veränderlichem Moment erfüllt. Sind dieselben hinlänglich dicht gelagert, so wird die Dichte der elektrischen Ladung in jedem Raumelement der Schicht dauernd gleich Null sein. Daher kann auch das skalare elektromagnetische Potential gleich Null angenommen werden, und es bleibt nur noch übrig, das Vektorpotential zu berechnen.

Wir verlegen den Ursprung des Koordinatensystems in die Schicht und stellen uns vor, daß die Schwingungen parallel der Z -Achse erfolgen. Bedeutet dann $P(t)$ das Moment eines Dipoles in der betrachteten Schicht zur Zeit t , N die Anzahl der Dipole im Kubikzentimeter der Schicht, so finden wir als Ausdruck für das Vektorpotential A , falls wir den Konvektionsstrom elektrostatisch messen:

$$A = \frac{N}{c} \int \frac{d\tau}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial t} P \left(t - \frac{r}{c} \right) = -N \int \frac{d\tau}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} P \left(t - \frac{r}{c} \right),$$

wo die Integration über die gesamte Schicht auszudehnen ist und mit r der Abstand des Aufpunktes von einem Raumelement $d\tau$ der Schicht bezeichnet ist. Da P in jedem Punkt der Z -Achse parallel ist, so hat auch A diese Richtung. Die Integration ist leicht auszuführen und ergibt, wenn x den senkrechten Abstand des Aufpunktes von der Schicht (deren Dichte dx sei) bedeutet

$$\begin{aligned} A &= -2\pi N dx \int dr \cdot \frac{\partial}{\partial r} P \left(t - \frac{r}{c} \right) \\ &= -2\pi N dx \{ P_{r=\infty} - P_{r=x} \}, \end{aligned}$$

d. h. also

$$(1) \quad A = 2\pi N dx P \left(t \mp \frac{x}{c} \right)$$

bei passender Festsetzung über $P_{r=\infty}$.

Weiterhin ist in unserem Fall:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_z = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} \quad \text{und} \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_y = -\frac{\partial A}{\partial x},$$

daher, wie leicht zu ersehen:

$$(2) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_z = -\frac{2\pi}{c} N dx \dot{P} \left(t \mp \frac{x}{c} \right), \\ \mathfrak{H}_y = \pm \frac{2\pi}{c} N dx \dot{P} \left(t \mp \frac{x}{c} \right). \end{cases}$$

Im Ausdruck für die magnetische Kraft ist hier für $x > 0$ das positive Vorzeichen, für $x < 0$ dagegen das negative zu nehmen.

Die gefundenen Ausdrücke stellen zwei ebene elektromagnetische Wellen dar, die sich in entgegengesetzten Richtungen von der Schicht aus fortpflanzen. Bei der weiteren Behandlung unseres Problems können wir nach zwei verschiedenen Methoden verfahren.

A. Erste Methode.

4. Es bedeute E' die elektrische Feldstärke der durchgehenden Welle (primäre + erstes System der Sekundärwellen) in einer bestimmten Schicht unseres Mediums. Beim Durchgang durch die nächstfolgende Schicht tritt zu ihr die in dieser Schicht erregte Sekundärwelle. Die elektrische Kraft der Welle wird nach Passierung dieser Schicht:

$$E = E' - \frac{2\pi}{c} N dx \cdot \dot{P}\left(t - \frac{x}{c}\right).$$

Durch das Zusatzglied wird im allgemeinen sowohl Phase als Amplitude abgeändert, und zwar werden diese Veränderungen wegen des Faktors bei $\dot{P}(t - x/c)$ proportional zu dx sein: die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Phase wird im Medium eine andere sein als im Vakuum, und außerdem wird die Welle im allgemeinen gedämpft sein. Wir wollen diese Veränderungen berechnen, zuerst für den Fall schwacher Absorption, sodann für den allgemeinen Fall.

5. *Fall schwacher Absorption.* Die Absorption sei sehr gering in einer Schicht, deren Dicke von der Ordnung der Wellenlänge ist. Dieser Fall bietet geringeres Interesse dar, doch dient er passend als Vorbereitung zur Behandlung des allgemeineren Falles. Die Rechnung gestaltet sich hier besonders einfach. Es ist nämlich zu beachten, daß unter den angenommenen Verhältnissen Phase und Amplitude der Primärwelle selbst beim Durchgang durch eine Schicht von endlicher Dicke durch die Sekundärwellen nur wenig abgeändert werden. In jedem Punkte der von der Welle durchlaufenen Strecke sind daher die elektrische Kraft der Primärwelle, die elektrische Kraft der durchgehenden Welle (Primärwelle + erstes System

der Sekundärwellen), und die gesamte im betrachteten Punkt herrschende elektrische Feldstärke (der durchgehenden + der reflektierten Welle) nur wenig voneinander verschieden. Wir begehen also auch nur einen kleinen Fehler, wenn wir die auf die Elektronen wirkende Kraft einfach der elektrischen Kraft der durchgehenden Welle gleichsetzen. Wir erhalten dann folgenden Ansatz:

$$(3) \quad E = E' - 2\pi N \frac{dx}{c} \cdot \dot{P} \left(t - \frac{x}{c} \right),$$

$$(4) \quad \ddot{P} + 2b\dot{P} + K^2 P = \frac{e^2}{m} E'.$$

Sind die einfallenden Wellen zeitlich ungedämpft, so sind es auch die durchgehenden und E' kann für $x = 0$ (d. h. in der betrachteten Schicht) von der Form angenommen werden:

$$(5) \quad E' = Z \cdot e^{i\nu t}.$$

Dies ergibt in (4) eingesetzt für \ddot{P} :

$$(6) \quad \dot{P} = i\nu \cdot Z \frac{e^2}{m q} \cdot e^{-i\nu\psi} \cdot e^{i\nu t}$$

mit

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{und} \\ \tan \nu \psi = \frac{2b\nu}{\nu_0^2 - \nu^2} \end{array} \right. \quad \rho^2 = (\nu_0^2 - \nu^2)^2 + 4b^2 \nu^2$$

Substituiert man (6) in (3), so erhält man für die elektrische Feldstärke unmittelbar hinter der betrachteten Schicht:

$$\begin{aligned} E &= Z \cdot e^{i\nu \left(t - \frac{dx}{c} \right)} - 2\pi N \frac{e^2}{m q} e^{-i\nu\psi} \cdot i\nu \frac{dx}{c} \cdot Z e^{i\nu \left(t - \frac{dx}{c} \right)}, \\ &= Z \cdot e^{i\nu \left(t - \frac{dx}{c} \right)} \left(1 - 2\pi N \frac{e^2}{m q} e^{-i\nu\psi} \cdot \frac{i\nu}{c} dx \right). \end{aligned}$$

Setzt man zur Abkürzung:

$$A = 2\pi N \frac{e^2}{m q} e^{-i\nu\psi},$$

so kann der vorstehende Ausdruck offenbar auch so geschrieben werden:

$$\begin{aligned} E &= Z \cdot e^{i\nu \left(t - \frac{dx}{c} \right)} \cdot e^{-\frac{i\nu}{c} A dx}, \\ &= Z \cdot e^{i\nu \left(t - \frac{dx}{c} (1 + A) \right)}, \\ &= Z \cdot e^{i\nu \left(t - \frac{p dx}{c} \right)}. \end{aligned}$$

Somit erhalten wir für den komplexen Berechnungsexponenten $p = n - i\kappa$ den Ausdruck:

$$p = n - i\kappa = 1 + 2\pi N \frac{e^2}{m\varrho} \cdot e^{-i\nu\psi},$$

d. h.

$$(8) \quad \begin{cases} n = 1 + 2\pi N \frac{e^2}{m\varrho} \cos \nu\psi, \\ \kappa = 2\pi N \frac{e^2}{m\varrho} \sin \nu\psi. \end{cases}$$

Mit Rücksicht auf (7) ergibt sich hieraus:

$$(9) \quad \begin{cases} n = 1 + 2\pi N \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + 4b^2\nu^2}, \\ \kappa = 2\pi N \frac{e^2}{m} \cdot \frac{2b\nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + 4b^2\nu^2}. \end{cases}$$

Es sind dies bekannte Ausdrücke, die z. B. in etwas anderer Form H. A. Lorentz¹⁾ für diesen Fall schwacher Absorption ableitet. Es sei hier noch besonders hervorgehoben, daß die vereinfachende Annahme, die wir in dem soeben behandelten Fall zu machen berechtigt waren, gerade einen Hauptpunkt im Wesen dieser Vorgänge vollständig verwischt: den Unterschied zwischen der die Elektronen erregenden Kraft und dem elektrischen Vektor der durchgehenden Welle.

6. Fall beliebiger starker Absorption. Indem wir nun zur Behandlung des allgemeinen Falles übergehen, bemerken wir zunächst, daß bekanntlich die Amplitude der magnetischen Welle im Inneren eines jeden ponderablen Mediums verschieden ist von der Amplitude der elektrischen Welle am gleichen Ort. Im Falle merklicher Absorption tritt hierzu noch ein konstanter Phasenunterschied. Dieses wird nun durchaus verständlich von unserem Standpunkte aus: denn in Wirklichkeit ist es nicht eine Welle, die das Medium in jedem Punkt durchsetzt, sondern stets zwei, die in entgegengesetzten Richtungen fortschreiten: die durchgehende und die reflektierte Welle. Der magnetische Vektor kehrt aber sein Vorzeichen um, wenn wir die Fortpflanzungsrichtung in die entgegengesetzte verändern. Hieraus folgt, daß die Amplituden der magnetischen und der elektrischen Kraft in einem gegebenen Punkt im In-

1) H. A. Lorentz, The theory of Electrons p. 154.

neren des Mediums nicht gleich sein können. Aus den Maxwellschen Grundgleichungen folgt bekanntlich die Beziehung:

$$H = p E$$

wenn wieder

$$p = n - i\kappa$$

bedeutet. In jedem Punkt unseres Mediums muß daher:

$$\begin{aligned} E_a + E_r &= E \\ H_a + H_r &= p E \end{aligned}$$

sein.¹⁾ Da nun in der durchgehenden Welle $E_a = H_a$ und in der reflektierten $E_r = -H_r$ ist, so folgt:

$$(10) \quad \begin{cases} E_a + E_r = E \\ E_a - E_r = p E \end{cases}$$

und daher:

$$(11) \quad E = \frac{2 E_a}{p + 1}$$

für jeden Punkt im Inneren unseres Mediums. Es ist dies die Kraft, die die Elektronen zu Schwingungen anregt. Im Falle schwacher Absorption ist κ wenig von Null und n wenig von 1 verschieden. Daher kann in diesem Falle die die Elektronen anregende Kraft mit hinreichender Annäherung gleich der elektrischen Kraft der durchgehenden Welle angenommen werden, wie dies in Abschnitt 5 geschehen ist. Im allgemeinen Fall ist aber diese Vereinfachung nicht zulässig. Unser Ansatz wird jetzt:

$$E_a = E_a' - 2\pi N \frac{dx}{c} \dot{P} \left(t - \frac{dx}{c} \right),$$

$$\ddot{P} + 2b\dot{P} + K^2 P = \frac{2 E_a' \frac{e^2}{m}}{p + 1}.$$

Nehmen wir wieder E_a' für $x = 0$ von der Form

$$E_a' = Z e^{i\nu t}$$

an, so wird jetzt:

$$P = \frac{2 E_a' \frac{e^2}{m q}}{p + 1} e^{-i\nu t}$$

daher:

1) In Absatz 7 wird näher ausgeführt, dank welchem Umstand diese Beziehungen erfüllbar sind.

$$\begin{aligned}
 E_d &= Z e^{i\nu \left(t - \frac{dx}{c}\right)} - \frac{i\nu}{c} \cdot \frac{A dx}{p+1} \cdot Z e^{i\nu \left(t - \frac{dx}{c}\right)}, \\
 &= Z e^{i\nu \left(t - \frac{dx}{c}\right)} \left(1 - \frac{i\nu}{c} \cdot \frac{A dx}{p+1}\right), \\
 &= Z e^{i\nu \left(t - \frac{dx}{c} \left(1 + \frac{A}{p+1}\right)\right)},
 \end{aligned}$$

wenn zur Abkürzung

$$(12) \quad 4\pi N \frac{e^2}{mq} \cdot e^{-i\nu\psi} = A$$

gesetzt wird. Da dieser Ausdruck gleich $Z e^{i\nu \left(t - \frac{p dx}{c}\right)}$ sein soll, so folgt hieraus

$$p = 1 + \frac{A}{p+1},$$

oder:

$$(13) \quad p^2 = 1 + A.$$

Nach Trennung des Reellen vom Imaginären erhält man hieraus:

$$(13a) \quad \begin{cases} n^2 - \kappa^2 = 1 + 4\pi N \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + 4b^2\nu^2}, \\ 2n\kappa = 4\pi N \frac{e^2}{m} \cdot \frac{2b\nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + 4b^2\nu^2}, \end{cases}$$

was mit den bekannten Gleichungen der gewöhnlichen Dispersionstheorie übereinstimmt.

7. *Direkte Berechnung der durchgehenden Welle.* Wir verifizieren das Vorangehende, indem wir die durchgehende Welle direkt berechnen. Es sei die elektrische Kraft dieser Welle von der Form:

$$E_d = Z \cdot e^{i\nu \left(t - \frac{px}{c}\right)},$$

wo p eine zu bestimmende Konstante ist. Wir wissen jetzt, daß die volle elektrische Kraft im Innern des Mediums:

$$E = \frac{2 E_d}{p+1}$$

ist und daher die Polarisation in der Schicht x' :

$$P = \frac{2 \frac{e^2}{mq} e^{-i\nu\psi}}{p+1} \cdot Z e^{i\nu \left(t - \frac{px'}{c}\right)}.$$

Die von der Schicht dx' in Richtung der positiven x aus-

gesandte Sekundärwelle erzeugt in der Ebene x den elektrischen Vektor:

$$\begin{aligned} dS_1 &= -\frac{2\pi}{c} N dx' \cdot \dot{P}\left(t - \frac{x-x'}{c}\right), \\ &= -\frac{4\pi N \frac{e^2}{mq} e^{-i\nu\psi}}{p+1} \cdot \frac{i\nu}{c} dx' \cdot Ze^{i\nu\left(t - \frac{px'}{c} - \frac{x-x'}{c}\right)}, \\ &= -\frac{4\pi N \frac{e^2}{mq} \cdot e^{-i\nu\psi}}{p+1} \cdot \frac{i\nu}{c} dx' \cdot Ze^{i\nu\left(t - \frac{(p-1)x'}{c} - \frac{x}{c}\right)}. \end{aligned}$$

Die Summe aller Sekundärwellen, die von sämtlichen Schichten von $x' = 0$ bis $x' = x$ ausgesandt werden, ist im Punkt x :

$$\begin{aligned} S_1 &= -\int_0^x \frac{2\pi}{c} N dx' \cdot \dot{P}\left(t - \frac{x-x'}{c}\right), \\ &= \frac{4\pi N \frac{e^2}{mq} e^{-i\nu\psi}}{p^2-1} \cdot \left(e^{-\frac{i\nu}{c}(p-1)x} - 1\right) \cdot Ze^{i\nu\left(t - \frac{x}{c}\right)}. \end{aligned}$$

Die durchgehende Welle E_d ist die Summe von S_1 und der einfallenden Welle $\dot{Z}e^{i\nu\left(t - \frac{x}{c}\right)}$:

$$\begin{aligned} E_d &= Z \cdot e^{i\nu\left(t - \frac{x}{c}\right)} \left(1 - \frac{4\pi N \frac{e^2}{mq} e^{-i\nu\psi}}{p^2-1}\right) \\ &\quad + \frac{4\pi N \frac{e^2}{mq} \cdot e^{-i\nu\psi}}{p^2-1} \cdot Ze^{i\nu\left(t - \frac{px}{c}\right)} \end{aligned}$$

und dieser Ausdruck soll gleich $Ze^{i\nu\left(t - \frac{px}{c}\right)}$ sein. Das ist nur möglich, wenn

$$p^2 = 1 + 4\pi N \frac{e^2}{mq} \cdot e^{-i\nu\psi}$$

ist — in Übereinstimmung mit (13).

8. *Die reflektierte Welle.* Während die direkte Berechnung der durchgehenden Welle bloß zur Verifikation dient, führt die analoge Berechnung der reflektierten Welle zu einem interessanten Resultat. Die von der Schicht dx'' in Richtung der negativen x ausgesandte Welle hat im Punkt x offenbar den elektrischen Vektor:

$$\begin{aligned}
 dS_2 &= -\frac{2\pi}{c} N dx'' \cdot \dot{P} \left(t + \frac{x-x''}{c} \right), \\
 &= -(p-1) \frac{i\nu}{c} dx'' \cdot Ze^{i\nu \left(t - \frac{px''}{c} + \frac{x-x''}{c} \right)}, \\
 &= -(p-1) \frac{i\nu}{c} \cdot e^{i\nu \left(t + \frac{x}{c} \right)} \cdot Ze^{\frac{i\nu}{c} (p+1)x''}.
 \end{aligned}$$

Wir erhalten den Wert der reflektierten elektrischen Welle in der Ebene x , indem wir den Ausdruck dS_2 von $x'' = x$ bis $x'' = \infty$ integrieren:

$$(14) \quad \begin{cases} E_r = -\frac{p-1}{p+1} \cdot e^{i\nu \left(t + \frac{x}{c} \right)} \cdot Ze^{-\frac{i\nu}{c} (p+1)x}, \\ \quad = -\frac{p-1}{p+1} \cdot Ze^{i\nu \left(t - \frac{px}{c} \right)} = -\frac{p-1}{p+1} \cdot E_d. \end{cases}$$

Da in der reflektierten Welle $H_r = -E_r$, während in der durchgehenden $H_d = +E_d$ ist, so erkennt man daraus, daß der Poyntingsche *Energiestrom*

$$\frac{c}{4\pi} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}]$$

für die reflektierte Welle nach der Seite der *negativen* x gerichtet ist, während die *Phase* der Welle innerhalb des ponderablen Mediums, wie das Argument $t - px/c$ im Ausdruck (14) zeigt, in der Richtung der *positiven* x forteilt. Wir haben hier den interessanten Fall einer Welle, in der Phase und Energiestrom entgegengesetzte Fortpflanzungsrichtung haben. Dank diesem Umstand kommt es im Innern unseres einseitig begrenzten Mediums nicht zu stehenden Wellen. Während der Energiestrom der reflektierten Welle kontinuierlich in einer und derselben Richtung im Innern und außerhalb des Mediums fließt, zieht die Phase der Welle von der Grenzschicht aus nach entgegengesetzten Richtungen, — nach außen mit Lichtgeschwindigkeit c und konstanter Amplitude, nach innen mit verminderter Geschwindigkeit und abnehmender Amplitude (wenn merkliche Absorption vorhanden). Jede elektromagnetische Welle, in der der elektrische und der magnetische Vektor einander nicht gleich sind, ist als Summe zweier Wellen anzusehen, von denen die eine von der Art der soeben beschrie-

benen ist und einen Teil des Energieverlustes der durchgehenden Welle bedingt.¹⁾

Die dargelegte Eigentümlichkeit der reflektierten Welle bedingt es, daß sich für die Beobachtung die Reflexion als ein Vorgang darstellt, der bloß an der Grenzschicht seinen Ursprung nimmt.

B. Zweite Methode.

9. Die Gleichung

$$E = \frac{2 E_a}{p + 1}$$

ist von uns aus der Beziehung

$$(15) \quad H = p E$$

abgeleitet worden. Da indessen diese Beziehung nicht direkt aus unseren Rechnungen gewonnen wird, sondern als fertiges Resultat aus der allgemeinen Maxwellschen Theorie herübergenommen wird, so mag dieser Weg für manche vielleicht etwas Unbefriedigendes haben. Ich will daher hier kurz noch eine andere Methode angeben, bei deren Benutzung die Kenntnis der Relation (15) nicht vorausgesetzt wird. Diese Methode ist weniger einfach, dafür aber allgemeiner als die vorige. Sie gestattet auch den Durchgang der Wellen durch eine Platte von endlicher Dicke ohne Annahme von Grenzbedingungen zu behandeln. Auch auf den nichtstationären Anfangszustand ist diese Methode mit einer gewissen Modifikation anwendbar, doch soll hierauf noch nicht eingegangen werden.

1) Vielleicht ist es erlaubt bei dieser Gelegenheit daran zu erinnern, wie sich die beiden Ursachen, die den Energieverlust der durchgehenden Welle bedingen, zueinander verhalten. Der eine Teil der Energie, die der durchgehenden Welle verloren geht, ist enthalten in der reflektierten Welle. Dieser Verlust ist sehr gering außerhalb des Absorptionsstreifens und sehr bedeutend innerhalb desselben. Er ist dort um so größer, je kleiner die Dämpfungskonstante $2b$ ist, je kleiner mit anderen Worten der Verlust durch die zweite Ursache, die eigentliche „Reibung“ der Elektronen ist, da der durch die Strahlung bedingte Teil von $2b$ im allgemeinen äußerst gering ist. Die zweite Ursache — die „Reibung“ der Elektronen — vermindert zwar den Betrag der selektiven Absorption im Streifen, bedingt aber außerhalb desselben eine erhöhte Absorption, und zwar erstens direkt dadurch, daß Schwingungsenergie in Wärme verwandelt wird, zweitens indirekt, indem sie auch außerhalb des Streifens infolge Phasenänderung eine merkbare Reflexion hervorruft.

Die elektrische Kraft E im Punkt x zur Zeit t sei $E(x, t)$.

Ist die Primärwelle von der Form $e^{i\nu(t - \frac{x}{c})}$, so wird, wie leicht zu sehen:

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} E(x, t) = e^{i\nu(t - \frac{x}{c})} - K \cdot \frac{i\nu}{c} & \left[\int_0^x dx_1 \cdot E(x_1, t - \frac{x-x_1}{c}) \right. \\ & \left. + \int_x^\infty dx_1 \cdot E(x_1, t + \frac{x-x_1}{c}) \right], \end{aligned} \right.$$

wo

$$K = 2\pi N \frac{e^2}{m\varrho} \cdot e^{-i\nu\psi}$$

bedeutet. Da $-K dx_1 \cdot \frac{i\nu}{c} \cdot E(x_1, t \pm \frac{x-x_1}{c})$ die reflektierte resp. durchgehende Sekundärwelle ist, die in der Schicht dx_1 erregt sich von hier aus nach x fortgepflanzt hat, so ist offenbar:

$$K dx_1 \cdot E(x_1, t \pm \frac{x-x_1}{c}) = K dx_1 \cdot E_1(x_1) \cdot e^{i\nu(t \pm \frac{x-x_1}{c})},$$

also:

$$E(x_1, t \pm \frac{x-x_1}{c}) = E_1(x_1) \cdot e^{\mp \frac{i\nu}{c} x_1} \cdot e^{i\nu(t \pm \frac{x}{c})},$$

daher auch:

$$E(x, t) = E_1(x) \cdot e^{i\nu t}.$$

Substituiert man diese Ausdrücke in (16), so erhält man:

$$\begin{aligned} E_1(x) = e^{-\frac{i\nu}{c} x} - K \frac{i\nu}{c} & \left[e^{-\frac{i\nu}{c} x} \int_0^x dx_1 e^{\frac{i\nu}{c} x_1} E_1(x_1) \right. \\ & \left. + e^{+\frac{i\nu}{c} x} \int_x^\infty dx_1 \cdot e^{-\frac{i\nu}{c} x_1} E_1(x_1) \right]. \end{aligned}$$

Wir suchen diese Gleichung zu lösen, indem wir $E_1(x)$ von der Form annehmen:

$$E_1(x) = a \cdot e^{-\frac{i\nu}{c} p x},$$

wo a und p zu bestimmende Konstanten sind. Setzen wir diesen Wert in die vorhergehende Gleichung ein, so erhalten wir nach Ausführung der Integration:

$$a e^{-\frac{i\nu}{c} p x} = e^{-\frac{i\nu}{c} x} + K a \cdot \frac{2e^{-\frac{i\nu}{c} p x}}{p^2 - 1} - \frac{K a}{p - 1} e^{-\frac{i\nu}{c} x}.$$

Diese Gleichung kann nur erfüllt werden, wenn:

$$(17) \quad p^2 = 1 + 2K$$

und

$$p - 1 = Ka$$

oder, wegen (17)

$$(18) \quad a = \frac{2}{p+1}.$$

Somit wird:

$$(19) \quad E(x, t) = \frac{2}{p+1} \cdot e^{i\nu\left(t - \frac{px}{c}\right)}.$$

Dies ist die die Elektronen anregende Kraft. Die durchgehende Welle erhalten wir, wenn wir in (16) das letzte Integral weglassen:

$$(20) \quad E_d = e^{i\nu\left(t - \frac{px}{c}\right)}.$$

Läßt man das erste Glied und das erste Integral des zweiten Gliedes weg, so erhält man offenbar die reflektierte Welle:

$$(21) \quad E_r = -\frac{p-1}{p+1} \cdot e^{i\nu\left(t - \frac{px}{c}\right)}.$$

Gibt man in (16) dem zweiten Integral das umgekehrte Vorzeichen (vgl. (2)), so gewinnt man die magnetische Welle und bestätigt die Beziehungen:

$$(22) \quad H = pE; \quad H_d = E_d; \quad H_r = -E_r.$$

Die Formeln (17) bis (22) enthalten alle Resultate der vorhergehenden Abschnitte.

10. Nach dieser Methode läßt sich nun auch leicht der Durchgang einer ebenen Welle durch eine Platte von endlicher Dicke ohne Annahme von Grenzbedingungen behandeln. Wir haben zu diesem Zweck in dem zweiten Integral der Gleichung (16a) als obere Grenze l statt ∞ zu setzen, wenn l die Dicke der Platte bedeutet. Die Gleichung, die man dann erhält, kann befriedigt werden, wenn man:

$$E_1(x) = ae^{-\frac{i\nu}{c}px} + be^{+\frac{i\nu}{c}px}$$

setzt. Die Konstanten a , b , p bestimmen sich dann aus den Bedingungen:

$$(23) \quad p^2 = 1 + 2K,$$

$$(24) \quad \begin{cases} a = \frac{2(p+1)}{(p+1)^2 - (p-1)^2 \cdot e^{-2\frac{i\nu}{c}pl}}, \\ b = \frac{2(p-1) \cdot e^{-2\frac{i\nu}{c}pl}}{(p+1)^2 - (p-1)^2 \cdot e^{-2\frac{i\nu}{c}pl}}. \end{cases}$$

Weiterhin folgt:

$$E = a e^{i\nu\left(t - \frac{px}{c}\right)} + b e^{i\nu\left(t + \frac{px}{c}\right)},$$

$$E_d = \frac{1}{2}(p+1) \cdot a e^{i\nu\left(t - \frac{px}{c}\right)} - \frac{1}{2}(p-1) \cdot b e^{i\nu\left(t + \frac{px}{c}\right)},$$

$$E_r = -\frac{1}{2}(p-1) \cdot a e^{i\nu\left(t - \frac{px}{c}\right)} + \frac{1}{2}(p+1) b e^{i\nu\left(t + \frac{px}{c}\right)},$$

$$H = p \left(a e^{i\nu\left(t - \frac{px}{c}\right)} - b e^{i\nu\left(t + \frac{px}{c}\right)} \right),$$

$$H_d = E_d \quad \text{und} \quad H_r = -E_r.$$

Der Brechungsexponent ergibt sich gemäß (23) als von der Dicke der Platte unabhängig, was von unserem Standpunkt aus nicht als a priori selbstverständlich angenommen werden durfte.

Es ist zu bemerken, daß E_d die Wellen zusammenfaßt, deren Energie (nicht aber die Phase) in Richtung der positiven x strömt, E_r dagegen die Wellen, für welche die Energieströmung die entgegengesetzte Richtung hat. Um daher die austretende Welle zu berechnen, brauchen wir bloß im Ausdruck für E_d $x = l$ anzunehmen und sodann mit

$$e^{-\frac{i\nu}{c}(x-l)}$$

zu multiplizieren. Man bekommt so nach leichter Umformung:

$$E_a = \frac{2ap}{p+1} \cdot e^{-\frac{i\nu}{c}pl} \cdot e^{i\nu\left(t - \frac{x-l}{c}\right)}.$$

Die von der vorderen Grenzfläche scheinbar reflektierte Welle entspricht dem ersten Glied E_r (die Phase hat hier innerhalb der Platte die entgegengesetzte Fortpflanzungsrichtung wie die Energie), die von der hinteren Grenzfläche scheinbar reflek-

tierte Welle ist dagegen durch das zweite Glied von E , gegeben (hier haben Phase und Energie die gleiche Fortpflanzungsrichtung).

Zusammenfassung.

a) Es wurden zwei Methoden entwickelt, welche gestatten, die beim Durchgang einer ebenen Welle in einem mit Elektronen beladenen Medium erregten Sekundärwellen zu berechnen. Die Superposition der primären Welle mit den von den Elektronen ausgesandten Wellen ergibt eine durchgehende Welle, deren Extinktion und Phasengeschwindigkeit mit den aus der gewöhnlichen Dispersionstheorie bekannten Werten übereinstimmt. Die reflektierte Welle wird ohne Benutzung von Grenzbedingungen erhalten.

b) Die reflektierte Welle nimmt ihren Ursprung in allen Teilen des von der einfallenden Welle durchlaufenen Mediums, nicht etwa bloß in der Nähe der Grenzschicht.

c) In der reflektierten Welle haben Phase und Energiestrom innerhalb des Mediums entgegengesetzte Fortpflanzungsrichtungen. Es ist dies der Grund, weshalb für die Beobachtung die reflektierte Welle bloß von der Grenzschicht auszugehen scheint. Wellen dieser Art treten überall da auf, wo der magnetische und elektrische Vektor in der beobachtbaren Welle einander nicht gleich sind.

Warschau, Physik. Institut der Universität.

(Eingegangen 24. September 1913.)

15. *Über Größe und Konstitution der Atome;* *von Adolf Heydweiller.*

1. Unter den Methoden zur Dimensionsbestimmung kleinster Teile ponderabler Materie genießt wohl jetzt das größte Vertrauen die auf den Beziehungen der kinetischen Gastheorie beruhende Ableitung aus der mittleren freien Weglänge der Moleküle eines normalen Gases, die ihrerseits aus dem Reibungskoeffizienten sich am sichersten ergibt.

Nach mannigfachen Verbesserungen scheinen die experimentellen und theoretischen Grundlagen dieser Methode einen beträchtlichen Grad von Sicherheit erlangt zu haben.

Geringer bewertet wird meist die Methode der Refraktionsäquivalente nach Lorenz-Lorentz. Die Bedenken, die gegen sie obwalten, vermindern sich aber, wenn es sich um einatomige Gebilde handelt; und es fragt sich, ob sie für solche nicht ebenso zuverlässige oder bessere Werte liefern kann, wie die erste Methode.

Nachdem ich sie kürzlich zur Dimensionsbestimmung einatomiger Ionen im Wasser verwendet habe¹⁾, scheint mir eine möglichst genaue Vergleichung der Ergebnisse der beiden Methoden von allgemeinerem Interesse. Leider ist diese Vergleichung dadurch beschränkt, daß nur für zwei Elemente, deren Ionendimensionen ich bestimmt habe, für Wasserstoff und für Chlor Bestimmungen der Gasreibung vorliegen, und daß sich aus letzteren unmittelbar nur die Dimensionen der zweiatomigen Moleküle ergaben, während ich die der einatomigen Ionen bestimmt habe; man muß also noch eine — nicht sichere — Reduktion vornehmen. Andererseits sind leider von den Elementen mit einatomigen Gasmolekülen, deren innere Reibung bestimmt ist, Ionen in Lösung nicht bekannt.

1) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 41. p. 499. 1913.

2. Beide Methoden setzen die Kenntnis der Avogadro-schen oder Loschmidtschen Zahl voraus, der Zahl der Atome im Grammatom N oder der Moleküle im Kubikzentimeter eines normalen Gases N . Für diese liegen jetzt zwei Bestimmungen vor, die von Planck ¹⁾ aus den Strahlungskonstanten und von Millikan ²⁾ aus der direkten Messung der elektrischen Elementarladung. Beide machen Anspruch auf einen hohen Grad von Genauigkeit; aber leider entspricht die Übereinstimmung zwischen ihren Ergebnissen noch nicht dem, was man nach der Genauigkeit der zugrunde liegenden Beobachtungen erwarten sollte, vielmehr beträgt der Unterschied noch ca. 2 Proz. Da eine sichere Entscheidung zwischen den beiden Werten zurzeit sehr schwierig ist, halte ich es für das beste, vorläufig mit dem Mittelwert zu rechnen, der wohl auf 1 Proz. als richtig anzunehmen ist. Es ist

nach Planck	$N = 6,20 \cdot 10^{23}$	$N = 2,77 \cdot 10^{10}$,
nach Millikan	$N = 6,062 \cdot 10^{23}$	$N = 2,705 \cdot 10^{10}$,
ich setze also	$N = 6,13 \cdot 10^{23}$	$N = 2,74 \cdot 10^{10}$.

Ferner benutze ich folgende Bezeichnungen und Größen in C.G.S.-Einheiten:

die Gaskonstante $R = 8,32 \cdot 10^7$,
 den Atmosphärendruck $p = 1,013 \cdot 10^6$,
 die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle eines normalen Gases vom Molekulargewicht M nach Max-

$$\text{well berechnet } \Omega = \sqrt{\frac{8 \cdot 273 \cdot R}{\pi \cdot M}} = \frac{2,405 \cdot 10^5}{\sqrt{M}},$$

Reibungskoeffizient der Luft bei 0° $\eta_0 = 0,0,17106 \cdot 10^{-9}$

Sodann kommen noch die folgenden Beziehungen und Konstanten der kinetischen Gastheorie in Betracht, unter Berücksichtigung der neuesten Korrekturen von Jeans und Sutherland, worin l die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle im Normalzustand, d_m ihren Durchmesser, ρ die Dichte und η den Reibungskoeffizienten eines Gases vom

1) M. Planck, Vorl. über Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl. 1913, p. 163 ff.

2) R. A. Millikan, Physik. Zeitschr. 14. p. 796. 1913.

3) Vgl. R. A. Millikan, l. c.

Molekulargewicht M bei 0°C . und C den Sutherlandschen Temperaturkoeffizienten, bedeuten:

$$(I) \quad N d_m^2 = \frac{1,319}{\pi \sqrt{2} l \left(1 + \frac{C}{273}\right)},$$

$$(II) \quad \eta = 0,3097 \cdot \rho \cdot l \cdot \Omega,$$

$$(III) \quad \rho = \frac{p \cdot M}{R \cdot 273} = 4,462 \cdot 10^{-5} \cdot M.$$

Hr. Jeans¹⁾ und ihm folgend Hr. Millikan²⁾ und Hr. Sutherland³⁾ haben analogen Berechnungen andere Konstantenwerte zugrunde gelegt, nämlich

in (I) 1,255 anstatt 1,319

und in (II) 0,350 anstatt 0,3097.

Hrn. S. Valentiner, der die entsprechenden Rechnungen für Landolt und Börnsteins Tabellen durchgeführt hat, verdanke ich den freundlichen Hinweis darauf, daß hier zwei offenbare Irrtümer vorliegen, indem Hr. Jeans in (I) einen von ihm selbst an anderer Stelle⁴⁾ angegebenen Faktor 1,051 (der mit 1,255 multipliziert 1,319 ergibt) weggelassen hat, und in (II) an Stelle der genaueren Berechnung der inneren Reibung unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung nach Maxwell durch O. E. Meyer⁵⁾ eine Näherungsrechnung (O. E. Meyer, l. c. p. 104) benutzt hat. Infolge dieser Irrtümer sind die danach berechneten Werte der Molekularquerschnitte um 7,5 Proz. zu groß.

Aus der Verbindung von (I), (II) und (III) ergibt sich:

$$(IV) \quad N d_m^2 = 0,9865 \frac{\sqrt{M}}{\eta \left(1 + \frac{C}{273}\right)}$$

und unter Benutzung des angeführten Mittelwertes für N :

$$(V) \quad d_m = 1,897 \cdot 10^{-10} \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{\eta \left(1 + \frac{C}{273}\right)}}.$$

1) J. H. Jeans, Phil. Mag. (6) 8. p. 692. 1904.

2) R. A. Millikan, Phys. Rev. 32. p. 397. 1911.

3) W. Sutherland, Phil. Mag. (6) 17. p. 320. 1909; 19. p. 25. 1910.

4) J. H. Jeans, Dynamical Theorie of gases, p. 250, 1904.

5) O. E. Meyer, Kinetische Gastheorie, 2. Aufl., Math. Zus., p. 104 bis 111, 1899.

Für das Verhältnis der Reibungskoeffizienten von Wasserstoff und Luft bei 0° nehme ich nach Markowski¹⁾ und Kleint²⁾ 0,8463 und berechne daraus mit dem oben angegebenen Werte für Luft:

$$\text{für Wasserstoff: } \eta = 8,32 \cdot 10^{-5}.$$

Für die Konstante C nehme ich mit Sutherland (l. c.) den Mittelwert 81 an.

Für Chlor liegt leider nur eine alte Bestimmung von Graham³⁾ für die Reibung und ihre Temperaturabhängigkeit vor, aus der Sutherland (l. c.) ableitet:

$$\eta = 12,87 \cdot 10^{-5} \text{ bei } 0^\circ \quad C = 199.$$

Mit diesen Werten berechnet sich

$$\text{für H}_2: d_m = 2,176 \cdot 10^{-8} \text{ cm,}$$

$$\text{für Cl}_2: d_m = 3,693 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

3. Behufs Vergleichung mit den nach der anderen Methode erhaltenen Ionendurchmesser muß man versuchen, aus diesen Moleküldurchmessern die Atomdurchmesser d_a abzuleiten.

Würden die beiden Atome im Molekül zu einer Kugel verschmolzen, so würde zu setzen sein:

$$d_a = \frac{d_m}{\sqrt{2}} = 0,794 \cdot d_m.$$

Sehr wahrscheinlich ist diese Annahme nicht. Ein anderes Extrem stellt die Annahme dar, daß die als kugelförmig angenommenen Atome sich einfach nebeneinander lagern. Dann wird der Querschnitt in der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte ungeändert bleiben, in den dazu senkrechten Richtungen verdoppelt werden und der für die Zusammenstöße in Betracht kommende mittlere Querschnitt des Moleküls würde, Gleichwertigkeit der Richtungen vorausgesetzt und bei Vernachlässigung von Rotationen, sich zum Atomquerschnitt verhalten wie 5:3, oder es würde sein $d_a = 0,774 \cdot d_m$.

Eine Kontraktion bei der Molekelbildung würde den Faktor vergrößern, Rotationsbewegungen der Moleküle ihn

1) H. Markowski, Ann. d. Phys. 14. p. 742. 1904.

2) F. Kleint, Diss. Halle 1904.

3) Th. Graham, Phil. Trans. London 136. p. 573. 1846.

vermindern, da sie die Zahl der Zusammenstöße vermehren, also im Sinn einer scheinbaren Querschnittsvermehrung wirken würden. Ein sicherer Wert für den Faktor ist daher nicht festzustellen.

4. Meine Bestimmungen der dispersionsfreien Ionenrefractionen hatten ergeben, daß diese sich als ganze Vielfache eines Einheitsvolumens darstellen lassen, das ich als *Urstere* bezeichnet habe¹⁾, die Multiplikationszahlen p als Sterenzahlen. Bei Benutzung des Planck-Millikanschen Mittelwertes für N ergibt sich das Volumen der Urstere zu $0,480 \cdot 10^{-24}$ ccm, und ihr Durchmesser zu $0,972 \cdot 10^{-8}$ cm. Multiplikation des letzteren mit der dritten Wurzel aus den Sterenzahlen $p^{1/3}$ liefert die Durchmesser der Ionen d_a . Es ergab sich:

$$\text{für H: } p = 5 \quad d_a = 1,663 \quad d_a/d_m = 0,764,$$

$$\text{für Cl: } p = 23 \quad d_a = 2,765 \quad d_a/d_m = 0,749.$$

Die Werte von d_a/d_m stehen in guter Übereinstimmung sowohl untereinander, wie mit dem vorher näherungsweise abgeleiteten Werte. Der Wert für H verdient das größere Zutrauen, weil für dieses die innere Reibung weit genauer bekannt ist als für Chlor.

5. Es liegt nahe, dieselbe Vergleichung für die einatomigen Edelgase durchzuführen, zumal hier die neueren sehr sorgfältigen Bestimmungen sowohl der inneren Reibung von Hrn. Rankine²⁾, wie der Lichtbrechung und Dispersion von Hrn. und Frau Cuthbertson³⁾ vorliegen.

Es ergeben sich, wenn wir mit d_a den aus den Reibungskoeffizienten bei 0° (bezogen auf den Millikanschen Wert für Luft) berechneten Atomdurchmesser bezeichnen, mit d'_a denselben ermittelt aus den Brechungsexponenten für lange Wellen, die folgenden Werte, denen wir die für die Sterenzahlen p sowie für die Werte $p \cdot 0,480 \cdot 10^{-24}$ ccm und die aus den Beobachtungen abgeleiteten wahren Atomrefractionen R_a hinzufügen:

1) A. Heydweiller, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 821. 1913.

2) A. O. Rankine, Proc. Roy. Soc. London 84. A. p. 181. 1911.

3) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London 84. A. p. 13.

für	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$10^3 \cdot d_a$ cm	1,77	2,13	2,68	2,90	3,20
$10^3 \cdot d'_a$ cm	1,17	1,46	2,35	2,69	3,17
d'_a/d_a	0,66	0,67	0,88	0,93	0,99
p	2	4	14	21	35
$p \cdot 0,480 \cdot 10^{24}$ cm	0,96	1,92	6,72	10,08	16,80
$R_a \cdot 10^{24}$ ccm	0,85	1,63	6,76	10,20	16,62

Wie man sieht, ist hier nur bei Xenon eine gute Übereinstimmung zwischen d_a und d'_a vorhanden, bei Krypton ist sie noch leidlich, nimmt dann aber mit abnehmendem Atomgewicht schnell ab.

Hier versagt also die Theorie, und zwar vielleicht auf beiden Seiten, wenigstens für Helium und Neon, da für diese auch das Gesetz der ganzen Sterenzahlen nur annähernd erfüllt ist. Diese Diskrepanz verschwindet, wenn man für neutrale Atome die Sterngrößen um $\frac{1}{9}$ kleiner, die Sternzahlen um ebensoviel größer annimmt. Es scheint, daß hierbei die kleine Sterenzahl der Elemente eine Rolle spielt, da sich auch für Fluor, das als Ion gleichfalls eine kleine Sterenzahl (etwa 3) hat, ähnliches ergab. Vielleicht sind die Atome nur von einer gewissen größeren Sterenzahl ab als elastische Kugeln zu betrachten.

6. Gegenüber den vielfach geäußerten Bedenken und Zweifeln bezüglich der Auslegung der Lorenz-Lorentz-Refraktion ist für das Vorhergehende die folgende Feststellung von Wert. Lord Kelvin hat¹⁾ einen einfachen Beweis für folgenden Satz geliefert:

Unter der Annahme, daß die Atome mit einer gleichförmigen Raumdichte positiver Elektrizität erfüllt sind, in der sich die eingelagerten Elektronen frei bewegen können, ist die Dielektrizitätskonstante für einatomige Gase oder ähnliche genügend feine Verteilungen einzelner Atome gleich eins vermehrt um den dreifachen Betrag der Summe der Atomvolumina zu dem ganzen von ihnen erfüllten Raum, unabhängig von der Zahl und den Bewegungen der Atome.

Das ist aber nichts anderes als der Satz, von dem wir im vorhergehenden Gebrauch gemacht haben, wenn man die Dielektrizitätskonstante gleich dem Quadrat des Brechungs-

1) Lord Kelvin, Phil. Mag. (6) 3. p. 257. 1902.

exponenten für lange Wellen und $n^2 + 2 = 3$ setzen darf. Das letztere trifft für Gase mit großer Genauigkeit zu, für normale Ionenlösungen beträgt die Abweichung nur für Elemente mit hohem Atomgewicht mehr als 1 Proz.

7. Da die erwähnte Anschauung Lord Kelvins über die Natur der Atome, nämlich die Annahme einer gleichförmig verteilten positiv-elektrischen Raumdichte in ihnen, in neuerer Zeit bedeutend an Boden gewonnen hat, verlohnt es sich einige aus ihr zu ziehende Folgerungen mit der Erfahrung, soweit wie möglich, zu vergleichen.

Zunächst läßt sich diese Raumdichte angeben, wenn unsere Annahmen richtig sind; denn sie ist gleich dem elektrischen Elementarquantum dividiert durch das Volumen der Urstere (vgl. p. 1277), also im elektrostatischen Maße:

$$\frac{4,71 \cdot 10^{-10}}{4,80 \cdot 10^{-25}} = 9,81 \cdot 10^{14},$$

wenn wir, wie ich an anderer Stelle¹⁾ zu begründen versucht habe und gleich weiter prüfen werde, die Urstere als das Volumen betrachten, in dem sich eine positive Elektrizitätseinheit und ein Elektron (im neutralen Zustand) befinden.

Wir machen weiter von folgenden Beziehungen Gebrauch:

$$(VI) \quad 4 \pi^2 \nu_0^2 = \frac{e^2}{m r^3},$$

$$(VII) \quad n^2 - 1 = \frac{p \mathfrak{N} e^2}{\pi (\nu_0^2 - \nu^2) m},$$

$$(VIII) \quad M = \pi \rho_0^2 e_m \nu_0.$$

Darin bedeuten (in teilweiser Wiederholung der schon benutzten Bezeichnungen):

e und $e_m = e/3,10^{10}$ das elektrische Elementarquantum im statischen und magnetischen Maße ($4,71 \cdot 10^{-10}$ und $1,57 \cdot 10^{-20}$),

m die Masse des Elektrons $8,82 \cdot 10^{-28}$ g,

r den Halbmesser der Urstere $0,486 \cdot 10^{-8}$ cm,

ν_0 die Zahl der Eigenschwingungen in 1 sec für ein Elektron in seiner Urstere,

ν die halbe Amplitude dieser Schwingungen, bei Kreisschwingungen den Radius der Kreisbahn,

\mathfrak{N} die Zahl der Atome im Kubikzentimeter; für normale Gase ist $\mathfrak{N} = N = 2,74 \cdot 10^{19}$,

p die Zahl der Elektronen im Atom bzw. Molekül, nach unserer Annahme gleich der Sterenzahl,

1) A. Heydweiller, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 821. 1913.

M das magnetische Moment eines Magnetonen = $1123,5/N = 1,832 \cdot 10^{-21}$ nach P. Weiss,

n den Brechungsexponenten für Licht von der Schwingungszahl ν in einem nicht absorbierenden Medium.

Gleichung (VI) folgt daraus, daß die quasielastische Kraft, die das Elektron von der positiven Raumladung e der Urstere erfährt, gleich $\rho e^2/r^3$ ist (ρ die Elongation);

Gleichung (VII) ist die bekannte Dispersionsgleichung der Elektronenoptik für durchsichtige Medien bei einer Elektronenart,¹⁾

und Gleichung (VIII) gibt das magnetische Moment eines Elementarstromes von der Intensität $e_m \nu_0$, die Fläche $\pi \rho_0^2$ umkreisend.

Mit den angegebenen Zahlenwerten berechnet sich aus (VI) die Schwingungszahl des Elektrons

$$\nu_0 = 7,46 \cdot 10^{15},$$

der die Vakuumwellenlänge

$$\lambda_0 = 40,2 \mu\mu$$

entspricht.

Diese Wellenlänge beträgt weniger als die Hälfte von der Eigenschwingung des Fluoranions, die bei unseren Messungen der Ionendispersion²⁾ noch gerade eine wahrnehmbare Dispersion hervorrief. Es ist daher begreiflich, daß die weniger als $1/16$ (genauer $1/30$) betragende Dispersion der Elektronen der meisten Kationen keinen meßbaren Beitrag zur Gesamtdispersion mehr liefern, wie die Beobachtungen ergaben.³⁾

Da man also für das sichtbare Spektrum ν^2 gegen ν_0^2 vernachlässigen kann, so liefert nach unseren Annahmen Gleichung (VII) genau denselben vorstehenden Wert von ν_0 ; denn es folgt aus ihr

$$\frac{1}{p} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\pi \nu_0^2} \cdot \frac{e^2}{m},$$

wenn wir wieder $n^2 + 2 = 3$ setzen (vgl. p. 1279).

Die linke Seite dieser Gleichung ist aber nichts anderes als das Volumen unserer Urstere oder $\frac{4}{3} \pi r^3$, so daß daraus unmittelbar die Gleichung

1) P. Drude, Lehrbuch d. Optik, 2. Aufl. p. 372. 1906.

2) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 41. p. 499. 1913.

3) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 41. p. 528f. 1913.

$$(VI) \quad 4 \pi^2 v_0^2 = \frac{e^2}{m r^3}$$

folgt.

Bei den Anionen tritt zu der durch Gleichung (VII) dargestellten Dispersion noch diejenige, die das bei der Ionisation angelagerte überschüssige Elektron hervorruft.

Gleichung (VIII) liefert weiter den Radius der Kreisbahnen der Elektronen in der Urstere, wobei es sich, da alle Amplituden zwischen 0 und $2r$ möglich sind, nur um einen statistischen Mittelwert und zwar einen quadratischen Mittelwert handeln kann. Es ergibt sich

$$\varrho_0 = \sqrt{\frac{M}{\pi e_m v_0}} = 0,223 \cdot 10^{-8} \text{ cm,}$$

und dessen Verhältnis zu $r = 0,486 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ (vgl. p. 1277):

$$\frac{\varrho_0}{r} = 0,46,$$

was ungefähr dem rechnerischen Werte entsprechen wird.

8. Während diese Proben also zu einem sehr befriedigenden und mit der Erfahrung übereinstimmenden Ergebnis führen, ist das für die letzten Proben nicht mehr der Fall.

Nach Hrn. Langevins Theorie des Diamagnetismus¹⁾ läßt sich die Magnetisierungszahl diamagnetischer Körper (das magnetische Moment der Volumeneinheit für die Feldstärke 1) k berechnen nach der Gleichung

$$(IX) \quad -k = \frac{p N}{12} \frac{e_m^2}{m} \varrho_0^2$$

in unserer Bezeichnungsweise.

Setzen wir nun hierin die im vorstehenden angegebenen Werte für normale Gase ein und nehmen wieder p gleich der Sterenzahl, so erhalten wir Werte, die (dem absoluten Werte nach) bedeutend kleiner sind (um das 10- bis 100 fache und mehr) als die beobachteten Werte, z. B. als die Bestimmungen von Hrn. Tänzler²⁾ an Helium und Argon, und von Hrn. R. Bernstein³⁾ an Wasserstoff, Chlor und Bromdampf. Wenn man die Genauigkeit der sehr schwierigen Bestimmungen, die durch Verunreinigungen z. B. in hohem Maße beeinflußt werden

1) P. Langevin, Ann. chim. phys. (8) 5. p. 89f. 1905.

2) P. Tänzler, Ann. d. Phys. 24. p. 931. 1909.

3) R. Bernstein, Diss. Halle 1909.

können, auch sehr gering einschätzt, so können die großen Differenzen zwischen Theorie und Beobachtungen nicht den letzteren allein zur Last fallen, zumal jede Überlagerung von Paramagnetismus den absoluten Wert des Diamagnetismus verkleinert; und sicher nicht auf Beobachtungsfehler zurückführbar ist der Unterschied zwischen dem beobachteten und berechneten Wert für Wasser, dessen Magnetisierungszahl neuere Bestimmungen¹⁾ in guter Übereinstimmung zu $-k = 0,72 \cdot 10^{-6}$ ergeben haben. Die Berechnung ist nicht ganz sicher, weil die Sterenzahl des Sauerstoffatoms nicht ganz sicher bekannt ist; sie wird aber für H_2O nicht weit von 20 entfernt sein, und mit dieser Zahl ergibt die Langevinsche Formel ungefähr $-k = 0,7 \cdot 10^{-7}$, also nur etwa den zehnten Teil des experimentell ermittelten Wertes.

Wir wollen untersuchen, welche Änderungen in unseren Annahmen diesen Unterschied beseitigen würden, ohne daß die Übereinstimmung mit den anderen Erfahrungen leidet.

Die Gleichungen (VII) (p. 1279) und (IX) ergeben bei Vernachlässigung von ν^2 gegen ν_0^2 durch Elimination des den beiden rechten Seiten gemeinsamen Faktors $p \cdot \mathcal{N} \cdot e^2 / m$

$$-k = \frac{\pi}{36 \cdot 10^{30}} (n^2 - 1) \nu_0^2 \varrho_0^2,$$

woraus weiter mit Hilfe von (VIII) folgt

$$(X) \quad -k = \frac{1}{36 \cdot 10^{30}} (n^2 - 1) \frac{M}{e_m} \nu_0.$$

Daraus folgt, daß für einen gegebenen Stoff $-k$ proportional ν_0 ist. Eine Verzehnfachung der Eigenschwingungszahl der Elektronen würde also den berechneten Wert von $-k$ mit dem beobachteten in Übereinstimmung bringen; das gibt $\nu_0 = 7,5 \cdot 10^{16}$ entsprechend der Vakuumwellenlänge $\lambda_0 = 4 \mu\mu$. Dann müssen aber auch, damit die Gleichungen (VI) bis (VIII) erfüllt bleiben, die Größen p , ϱ_0 und r , die Elektronenzahlen im Atom, die mittlere Amplitude der Elektronenschwingung und die Dimension der positiven Elementarladung entsprechend geändert werden, und zwar folgt

1) P. Weiss u. A. Piccard, C. r. 155. p. 1234. 1912. P. Sève, Journ. de phys. (5) 3. p. 8. 1913; Ann. chim. phys. (8) 27. p. 189. 1912. W. J. de Haas u. P. Drapier, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 92. 1913.

aus (VII), daß p auf das Hundertfache steigen,
 aus (VIII), daß ϱ_0 im Verhältnis $1/10^{1/2}$ abnehmen, und
 aus (VI), daß r im Verhältnis $1/10^{3/2} = 1/4,64$ sinken muß.

Die positiv-elektrische Raumdichte würde also 100 mal größer werden, und die Elektronenzahl würde gleich der 100fachen Sterenzahl zu setzen sein, also für Wasserstoff 500, für Jod 5600 im Atom betragen, und es würde werden (vgl. p. 1281):

$$\varrho_0 = \frac{0,223}{\sqrt{10}} \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,0705 \cdot 10^{-8},$$

$$r = \frac{0,486}{\sqrt[3]{100}} \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,105 \cdot 10^{-8}.$$

Es muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob solche Elektronenzahlen, die alle bisherigen Schätzungen bedeutend übertreffen, und von denen auch die Weiss'schen Magnetonzahlen nur kleine Bruchteile sind, noch möglich sind. Jedenfalls würde mit ihnen die Lösung des Problems, aus der Konfiguration und Zahl der Elektronen im Atom die physikalischen und chemischen Eigenschaften, des letzteren abzuleiten ziemlich aussichtslos werden. Andernfalls müßte man die so einfach-schöne Langevinsche Theorie des Diamagnetismus zu modifizieren suchen. Die Entscheidung müssen weitere Versuche bringen.

9. Auch in anderer Hinsicht ist die Langevinsche Theorie nicht in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Ihr zufolge sollte der Atommagnetismus (das Produkt aus Atomgewicht M und dem magnetischen Momente k_m der Gewichtseinheit für die Feldstärke 1) der diamagnetischen Körper der Elektronenzahl proportional sein.

Nun liefern die optischen Beobachtungen, wie aus dem vorigen hervorgeht, zwar keine absoluten Werte der Elektronenzahlen, aber sie machen wohl Anspruch darauf, daß durch die Sterenzahlen p die richtigen Verhältnisse der Elektronenzahlen dargestellt werden, und es müßten daher die Verhältnisse — $M k_m / p$ für die verschiedenen diamagnetischen Elemente konstant sein.

Das ist nach Hrn. Hondas ausgedehnten und sorgfältigen Messungen¹⁾ aber nur mit roher Annäherung der Fall, wie die

1) K. Honda, Ann. d. Phys. 32. p. 1027. 1910.

nachfolgende Zusammenstellung zeigt; in Wirklichkeit schwanken die Werte des Quotienten $- 10^6 M k_m / p$ zwischen 0,54 und 1,26 beträchtlich mehr, als man nach der Genauigkeit der Beobachtungen zu erwarten berechtigt wäre.

	Cu	Zn	Cd	Ag	Br	Tl	Pb	J
$- M \cdot k_m \cdot 10^6$	8,7 ¹⁾	9,8	19	21	30	25	49	47
p	15	15	22	23	35	39	46	56
$-\frac{M \cdot k_m \cdot 10^6}{p}$	0,58	0,65	0,86	0,91	0,86	1,26	0,54	0,84

Auch diese Messungen liefern für $-k$ Zahlen, die die nach Langevin berechneten um das Zehn- bis Zwanzigfache übertreffen.

10. Endlich sei hier noch eine Vergleichung zwischen der scheinbaren Raumerfüllung der Atome im festen Zustand, gemessen durch den Quotienten aus Atomgewicht durch Dichte, M/s_1 , und der wirklichen Raumerfüllung, dargestellt durch die Atomrefraktion nach Lorenz-Lorentz, A_r , mitgeteilt, die von einigem Interesse sein dürfte.

Die Werte von A_r sind unseren obenerwähnten Messungen an Ionen im Wasser entnommen²⁾, es wird also angenommen, daß sie mit den wahren Atomvolumen der Elemente im festen Zustande identisch sind.

In die nachstehende Zusammenstellung sind alle Metalle aufgenommen, für die bisher die Messungen von A_r ausgeführt sind. Sie enthält die benutzten Beobachtungswerte für Atomgewicht M , Dichte des festen Metalls s_1 bei Zimmertemperatur, und A_r , sowie die berechneten Werte des scheinbaren Atomvolumens M/s_1 , des sogen. Kovolumens (nach Hrn. J. Traubes Bezeichnung) $M/s_1 - A_r$ und das Verhältnis des letzteren zum wahren Atomvolum A_r ; beim dreiwertigen Chrom und beim dreiwertigen Eisen ist $A_r > M/s_1$; man muß also annehmen, daß im festen Metallzustand bei gewöhnlicher Temperatur die zweiwertige Modifikation enthalten ist, die beim Chrom in Lösung noch nicht untersucht ist.

1) Nach O. C. Clifford, Phys. Rev. 26. p. 424. 1908; der Wert von Honda liefert den noch kleineren Quotienten 0,38, ist aber wohl durch einen geringen Eisengehalt merklich beeinflusst.

2) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 41. p. 522f. 1913; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 823. 1913.

	M	s_1	$\frac{M}{s_1}$	A_r	$\frac{M}{s_1} - A_r$	$\frac{\frac{M}{s_1} - A_r}{A_r}$
Li	6,94	0,534	13,00	1,75	11,25	6,43
Na	23,00	0,97	23,71	2,33	21,38	9,17
K	39,10	0,87	44,95	4,36	40,59	9,31
Rb	85,5	1,52	56,22	5,73	50,49	8,81
Cs	132,8	1,88	70,65	8,22	62,43	7,60
					8,26	Mittel I
Mg	24,32	1,74	13,98	2,64	11,34	4,30
Ca	40,07	1,55	25,85	4,70	20,15	4,29
Sr	87,6	2,55	34,36	5,96	28,40	4,77
Ba	137,4	3,78	36,35	8,81	27,54	3,13
					4,12	Mittel II
Zn	65,4	7,1	9,21	4,44	4,77	1,07
Cd	112,4	8,65	13,00	6,49	6,51	1,00
					1,04	Mittel III
Cu	63,6	8,98	7,12	4,41	2,71	0,615
Ag	107,9	10,50	10,27	6,69	3,58	0,535
Tl	204,0	11,85	17,10	11,42	5,68	0,497
Pb	207,1	11,34	18,34	13,36	4,95	0,371
					0,504	Mittel IV
Cr ^{'''}	52,0	6,92	7,51	7,63	—	—
Mn ^{''}	54,9	7,39	7,26	5,51	1,76	0,319
Fe ^{''}	55,8	7,86	7,10	5,15	1,95	0,379
Fe ^{'''}	—	—	—	8,12	—	—
Co ^{''}	59,0	8,72	6,76	5,18	1,58	0,305
Ni ^{''}	58,7	8,8	6,67	4,66	2,01	0,431
					0,357	Mittel IV a

Wie man sieht, gruppieren sich die das Verhältnis zwischen Kovolumen und wahren Atomvolumen angehenden Zahlen für die verschiedenen Metalle zwar mit beträchtlichen Schwankungen, aber doch in bemerkenswerter Weise um gewisse Mittelwerte, die in den vier ersten Gruppen in einfachen rationalen Verhältnissen zueinander stehen; für die Leichtmetalle ist dieses Verhältnis 8 und 4, für die Schwermetalle $1\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$. Die letzte Gruppe IV a ist von der IV. nicht scharf unterschieden; wenn ich sie nicht einfach vereinigt habe, geschah das wegen des deutlichen Unterschiedes, den der

Quotient Kovolum durch wahres Atomvolum gegen Kupfer zeigt, das den Metallen der letzten Gruppe im Atomgewicht nahesteht und ein gewisser Gang mit dem Atomgewicht bei den Verhältniszahlen in allen Gruppen unverkennbar ist. Ich begnüge mich hier auf diese Verhältnisse hinzuweisen, ohne näher darauf einzugehen.

11. *Ergebnisse.* Die Bestimmungen von Atomdurchmessern nach zwei verschiedenen Methoden wurden miteinander verglichen und in einigen Fällen in so guter Übereinstimmung gefunden, daß die danach festgelegten Atomdurchmesser 1,663 für H, 2,765 für Cl und 3,185 für Xe in 10^{-8} cm auf 1—2 Proz. sichergestellt gelten können. Auch die früher auf Grund der Bestimmung der Ionenrefraktion noch abgeleiteten Werte dürften ziemlich genau sein.

In anderen Fällen — den niederen Gliedern der Edelgasreihe — ergeben die beiden Methoden Verschiedenheiten, die die möglichen Beobachtungsfehler weit übertreffen und die Theorien als verbesserungsbedürftig erscheinen lassen.

Es werden die Folgerungen diskutiert, die sich ergeben aus Lord Kelvins Annahme einer gleichförmigen positiv-elektrischen Raumerfüllung der Atome mit leicht verschiebbar eingebetteten Elektronen und der Annahme, daß das früher aus den Ionenrefraktionen abgeleitete Elementarvolumen — die Urstere — ein positives elektrisches Elementarquantum enthält. Diese Annahmen erweisen sich als gut vereinbar mit den optischen Bestimmungen, sowie mit der Weisschen Magnetentheorie.

Die Langevinsche Theorie des Diamagnetismus verlangt dagegen zur quantitativen Darstellung der Beobachtungen Elektronenzahlen im Atom von viel höherer und unwahrscheinlicher Größenordnung und stellt auch sonst die Beobachtungen quantitativ nicht befriedigend dar.

Aus dem Verhältnis der scheinbaren zur wirklichen Raumerfüllung der Metalle im festen Zustand ergibt sich eine bemerkenswerte Gruppierung derselben.

Rostock, Physikalisches Institut, Oktober 1913.

(Eingegangen 17. Oktober 1913.)

16. *Über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen*
(Zur Kritik der Methoden);
 von *H. Baerwald.*

1. Die erste Untersuchung über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen ist von Hrn. Chr. Füchtbauer durchgeführt und in drei Mitteilungen¹⁾ veröffentlicht worden, deren erste sich im wesentlichen mit der Bestimmung der Sekundärstrahlungsmenge bei verschiedenen Materialien beschäftigt, während die zweite und dritte ihre Geschwindigkeit zum Gegenstande hat. Später hat Hr. Saxén bei Gelegenheit von Energiemessungen an Kanalstrahlen²⁾ denselben Gegenstand berührt und insbesondere den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Menge der Sekundärstrahlung erörtert. Die Übereinstimmung der Resultate ist zwar keine sehr gute, aber die Differenzen sind in der Hauptsache durch die im Laufe der Zeit erreichten Verbesserungen in der Versuchsanordnung und die durch sie bedingte Beseitigung störender Nebeneinflüsse hervorgerufen. Sie beziehen sich vornehmlich auf die Voltasche Spannungsreihe, deren Existenz für die Einordnung der Metalle nach ihrer Wirksamkeit in einem Falle behauptet, im andern bestritten wurde. Bei der starken Raumelektrizität, welche die früheren Versuchsanordnungen nicht umgehen konnten, mochten gerade in diesem Punkte besonders leicht Irrtümer entstehen.

Unter Verwertung neuerer Erfahrungen habe ich diese Messungen in der letzten Zeit einer Nachprüfung unterzogen³⁾ und — was die Menge der ausgelösten Sekundärstrahlung angeht — eine auf die Voltasche Spannungsreihe hindeutende

1) Chr. Füchtbauer, *Phys. Zeitschr.* 7. p. 153—157 u. 748—750. 1906; *Ann. d. Phys.* 23. p. 301—307. 1907.

2) B. Saxén, *Ann. d. Phys.* 38. p. 319—354. 1912.

3) H. Baerwald, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* 14. p. 675—680 u. p. 867—874. 1912; *Ann. d. Phys.* 41. p. 643—669. 1913.

Beziehung nicht auffinden können. Die Resultate stimmten vielmehr mit denjenigen überein, die N. R. Campbell¹⁾ bei der Sekundärstrahlung von α -Strahlen feststellte. Ein bemerkenswerter Einfluß des getroffenen Materials auf die ausgestrahlte Menge ergab sich nicht. Dabei war in den beiden erstgenannten der drei Mitteilungen die Untersuchungsmethode der von Hrn. Füchtbauer angewandten analog — die Sekundärstrahlung wurde durch Differenz der Ausschläge ermittelt, die ein vom Primärstrahl getroffenes freies Metall bzw. ein Auffänger ergab —, während sie sich in der letzten mehr derjenigen näherte, die P. Lenard in seinen lichtelektrischen Arbeiten zum ersten Male anwandte.

2. Für die Bestimmung der Geschwindigkeit der sekundär ausgestrahlten Elektronen verwendet diese Methode ein elektrisches Feld, welches den sekundären Geschwindigkeiten entgegenwirkt und die Teilchen schließlich zur Umkehr bringt, so daß die Größe des kompensierenden Feldes zum Maß für die gesuchten Geschwindigkeiten wird. Hr. Füchtbauer benutzte das magnetische Feld zur Ermittlung der sekundären Geschwindigkeiten; diese waren bei vorgeschriebenem Krümmungsradius aus der Feldstärke zu ermitteln, welche jenem Radius entsprach, wenn für die spezifische Ladung (e/m) die bekannte Größe eingesetzt wurde.

3. Die Unterschiede in den mit diesen beiden Methoden gewonnenen Resultaten forderten zu einer Nachprüfung auf, sowohl weil es von Bedeutung war, die Größe der von Kanalstrahlen ausgelösten Sekundärstrahlungsgeschwindigkeiten möglichst sicher zu stellen und so auch für die Sekundärstrahlen anderer Erregungsarten eine gefestigte Grundlage zu gewinnen, als auch um die Arbeitsweise beider Methoden miteinander zu vergleichen und womöglich den Grund der Verschiedenheit in den Resultaten als in dieser gelegen nachzuweisen.

Bis zu gewissem Grade treffen die Widersprüche übrigens wohl nicht die Sache, sondern leiten sich aus ungenauen Auffassungen der gewonnenen Tatsachen her: So ist z. B. in den früheren Mitteilungen die sekundäre Geschwindigkeit als eine einheitliche angegeben. Hr. Füchtbauer findet sie zu 27 bis 33 Volt, während meine früheren Versuche nur auf etwa 10—12 Volt führten. Aber was diesen Gegensatz sehr wesent-

1) N. R. Campbell, Phil. Mag. (6) 22. p. 276. 1911; 23. p. 46. 1912.

lich mindert, ist der Umstand, daß es sich bei der Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen gewöhnlicher Erzeugungsart gar nicht um einheitliche Geschwindigkeiten, sondern um eine Geschwindigkeitsverteilung handelt. Solange man also die Stelle in dieser Verteilung nicht näher bezeichnet, ist auch mit einer einzelnen Geschwindigkeitsangabe nichts Charakteristisches ausgesagt. Erst die Geschwindigkeitsverteilungskurven in ihrer Gesamtheit können zu einer Kritik der Methoden verwertet werden.

4. Im Verlauf dieser Geschwindigkeitsverteilungskurven sind nun bei beiden Methoden, der des elektrischen Gegenfeldes, wie des Magnetfeldes, recht bedeutende Differenzen zutage getreten. Die mit der Magnetfeldmethode gewonnenen Verteilungskurven¹⁾ beginnen erst oberhalb der Geschwindigkeit Null, steigen bis zu einem Maximum an und sinken in ziemlich symmetrischem Verlaufe wieder zu Null herab. Das Maximum entspricht einem Geschwindigkeitsbereiche von 27 bis 33 Volt. Die Methode des Gegenfeldes dagegen liefert Kurven²⁾, welche im Nullpunkt mit einem Höchstwerte beginnen, so rasch zur Abszissenachse absinken, daß bei 10 Volt nicht mehr ganz 5 Proz. des Maximalwertes vorhanden sind und den Nullwert bei einer Grenze erreichen, die mit zunehmender Entladungsspannung, bzw. wachsender Geschwindigkeit des Primärstrahles, sich nach höheren Werten, bis zu etwa 25 Volt, verschiebt.

Diese letztere Tatsache ist auch in Hrn. Füchtbauers Kurven zu finden. Denn diese Kurven erstrecken sich ebenfalls bei höheren Entladungsspannungen bis zu größeren Geschwindigkeiten als bei niederen. Wir verzeichnen dies als bemerkenswerte Übereinstimmung in den Resultaten beider Methoden und sehen die ganze Diskrepanz nur noch auf den Anfangsverlauf der beiden Kurventypen beschränkt.

5. Um auch über sie Klarheit zu gewinnen und über die bei der Messung maßgebenden Faktoren urteilen zu können, war eine Wiederholung der von Hrn. Füchtbauer durchgeführten Untersuchung wünschenswert. Der zu ihr dienende Apparat wurde mit Berücksichtigung der neueren Erfahrungen in der Versuchstechnik nach den Angaben von Herrn Fücht-

1) Chr. Füchtbauer, *Ann. d. Phys.* 23. p. 303. 1907.

2) H. Baerwald, *Ann. d. Phys.* 41. p. 650. 1913.

bauer im Leipziger Institut angefertigt und mir in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt.

In Fig. 1 ist der primäre Kanalstrahl senkrecht zur Ebene des Papiers zu denken. Bei *a* trifft er auf eine Aluminiumplatte, die auf einer um ihre Achse drehbaren Säule befestigt ist und also unter beliebigem Einfallswinkel zum Primärstrahl eingestellt werden kann. Diejenige Komponente der Sekundärstrahlung, welche senkrecht zum Primärstrahl, also in der

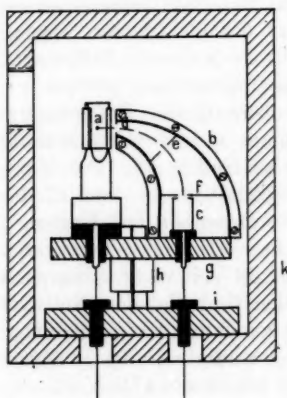


Fig. 1.

Ebene des Papiers verläuft, kann in die Diaphragmenkapsel *b* eindringen und, im magnetischen Felde zu einem Kreise von 2,0 cm Radius gebogen, in den Auffänger *c* gelangen. Die Kapsel *b* ist, wie das Material des ganzen übrigen Apparates, aus Messing; sie enthält drei Diaphragmen *d*, *e* und *f* mit kreisrunden Löchern von 3 mm Durchmesser¹⁾, deren Mittelpunkte auf der Peripherie eben jenes Kreises von 2 cm Radius liegen. Die Säule *a* wie die Diaphragmenkapsel sind gemeinsam auf der Platte *g* montiert und diese wieder mittels Dreikantführung *h* mit der Platte *i* in Verbindung. Da die Höhendifferenz zwischen *g* und *i* ganz nach Belieben variiert, *i* selbst aber in horizontaler Richtung auf der Grundplatte des Gehäuserahmens *k* verschoben werden kann, so ist zur Justierung des Apparates alles Erforderliche gegeben. Seine Innenteile müssen so eingestellt sein, daß erstens der Primärstrahl die Platte *a* in der Mitte trifft, und daß zweitens dieser Auftreffpunkt mit dem Zentrum der Diaphragmenöffnung *d* in einer Horizontalebene liegt. Die elektrischen Zuleitungen zur Platte *a* wie zum Auffänger *c* sind durch Bernstein isoliert; dabei soll *c* mit dem Elektrometer, *a* entweder mit

1) Die Angaben beziehen sich auf den Zustand des Apparates, in dem er zu den Hauptversuchen, deren Resultate in den Figg. 3 und 5 wiedergegeben sind, diente.

dem Galvanometer oder mit einer Spannungsbatterie, bzw. der Erde verbunden werden.

An der Vorderwand des Gehäuses ist der aus Messing gedrehte Kathodenkonus *A* (Fig. 2) eingeschraubt, vorn mit einem Aluminiumkopf *B* und einer Kanalbohrung von 2 mm Durchmesser versehen, so daß Gaedepumpe 1 durch diese hindurch auf das Vakuumrohr wirken kann. Zur Verstärkung der Strahlen ist die Vorderfläche des Aluminiumkopfes nach

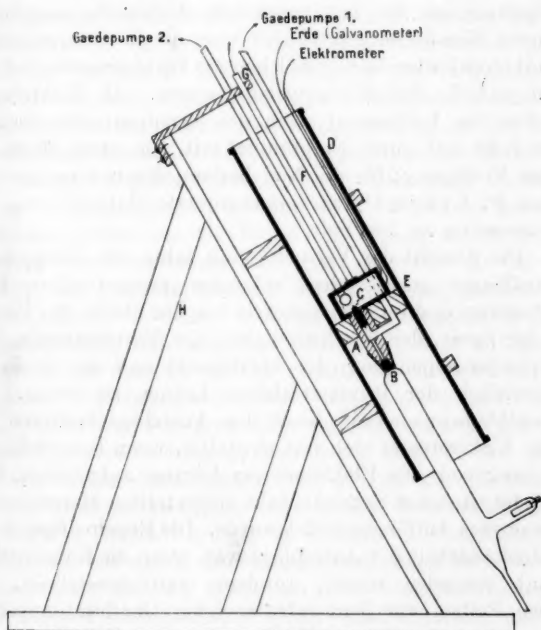


Fig. 2.

einer Kugel von 3 cm Radius ausgedreht. *C* ist der eingeschliffene Träger der zweiten Kapillare von 0,8 mm Durchmesser, die es der Gaedepumpe 2 ermöglicht, den Beobachtungsraum auf bedeutend niedrigerem Druck zu halten, als er im Entladungsröhr herrscht, dem das Füllgas kontinuierlich aus Behältern durch Kapillaren zuströmt. Das Ganze ist in eine

Spule *D* von 70 cm Länge und 14 cm lichter Weite, deren Windungszahl insgesamt 1280, also pro laufenden cm 18,3 beträgt, eingesetzt, so zwar, daß der in Fig. 1 beschriebene Messingkasten genau in der Spulenmitte liegt. Hier ist er durch eine auf den Spulendurchmesser abgedrehte Holzscheibe gelagert und fernerhin noch durch die in *G* festgeklebte Messingstange *F* gehalten. Die Spulenanordnung ruht auf einem festgegossenen Holzgestell, ihre Achse liegt in der Ebene des magnetischen Meridians und ihr Neigungswinkel ist gleich der Inklination. Das Spuleninnere ist mit geerdetem Zinkblech ausgekleidet und dieser Metallschutz setzt sich über die Zuleitungen bis zu dem Zinkblechkasten fort, in welchen das Elektrometer, die Ladebatterie und die Schalter eingebaut waren. Als Elektrometer stand mir ein Instrument nach der Quadrantenkonstruktion Dolezaleks mit einer Empfindlichkeit von etwa 70 cm pro Volt zur Verfügung; für die Nadelladung diente eine nach den Angaben F. Krügers¹⁾ zusammengesetzte Batterie von Cadmiumelementen zu 100 Volt.

6. Die Absicht der Versuche ging dahin, die Menge der in den Auffänger gelangenden, sekundär ausgestrahlten Elektrizitätsmenge in ihrer Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes der Spule, der Geschwindigkeit des Primärstrahles, bzw. der Entladungsspannung, der Strahlenart und der Größe des Einfallswinkels der Primärstrahlung kennen zu lernen. Die Elektrizitätsmenge wurde durch den Ausschlag bestimmt, auf den das Elektrometer sich fest einstellte, wenn beim Schlage 0 die Erdung von der Elektrometerzuleitung aufgehoben, beim Schlage 60 eines auf Sekundentakt eingestellten Metronoms die Zuleitung zum Auffänger gelöst wurde. Die Regelmäßigkeit und Reproduzierbarkeit der Ausschläge war, wenn die Kanalstrahlen konstant geworden waren, durchaus zufriedenstellend. In manchen Reihen war dem aufzuladenden Quadrantenpaar des Elektrometers ein kleiner Kondensator zur Verhütung eines schädlichen hohen Gegenpotentials parallel geschaltet, doch war diese Maßnahme in keinem Falle auf den Gang der Versuche von Einfluß.

7. Eine jede Methode, die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen zu messen, wird mit zwei Störungen zu rechnen haben, der Reflexion der Primärstrahlen und der Ionendiffusion, die

1) F. Krüger, Phys. Zeitschr. 7. p. 182. 1906.

auch bei größter Wirksamkeit der Pumpe wegen der vom Primärstrahl massenhaft in den Beobachtungsraum hineingeschlossenen Elektrizitätsträger nicht unter ein immer noch sehr beträchtlich großes Maß, besonders in der Nähe der bestrahlten Platte, herabgedrückt werden kann.

An und für sich würden die reflektierten positiven Strahlen nicht schaden, da sie im magnetischen Felde von den Sekundärstrahlen gesondert und in die entgegengesetzte Richtung gebogen werden, sofern eine Beeinflussung vorhanden ist. Auch die negativen Primärstrahlen würden, da sie von den Sekundärstrahlen durch ein großes Geschwindigkeitsintervall getrennt sind, eine Trübung der Messung zunächst nicht erwarten lassen. Wohl aber entsteht eine solche in ganz unkontrollierbarer Weise durch die von den reflektierten Primärstrahlen an den Wänden des Beobachtungsraumes oder entgegenstehender Teile in ihm ausgelösten Sekundärstrahlen. Einer Täuschung durch diese schien der Beobachter in der Tat bei der Form der Anordnung leicht ausgesetzt, wie sie Hr. Füchtbauer zuerst in seinen früheren Versuchen anwandte. Hier war statt der in Fig. 1 gezeichneten drei Diaphragmen ein kreisförmig gebogener Kanal angebracht, an dessen Wänden die Reflexion und ihre Sekundärstrahlung sich abspielen und ungehindert auf den Auffänger wirken konnte. In der neuen von Hrn. Füchtbauer gegebenen Anordnung ist dieser Vorgang nicht mehr möglich. Die reflektierten Primärstrahlen können wohl in den ersten Kapselhohlraum eindringen, aber nicht mehr in den zweiten, vor dem Auffänger liegenden. Sie sowohl wie die von ihnen erzeugte Sekundärstrahlung müssen sich dort totlaufen, ohne der Messung Nachteil bringen zu können. Die sogleich wiederzugebenden, mit dieser Anordnung gewonnenen Resultate sagen indessen aus, daß die früheren nicht wesentlich durch Reflexion der Primärstrahlung gestört sein konnten, und wenn überhaupt, so doch nicht mehr als die späteren.

8. Einer Fälschung durch Ionendiffusion wird eine jede Methode der Bestimmung von Sekundärstrahlungsgeschwindigkeiten ausgesetzt sein. Die ersten Messungen aus dem Jahre 1906 arbeiteten noch mit demselben Druck im Beobachtungs- und Entladungsraum, bei ihnen wird die Bildung von Elek-

1) Chr. Füchtbauer, *Phys. Zeitschr.* 7. p. 748. 1906.

trizitätsträgern eine verstärkte gewesen sein, und die Diffusion konnte ungehindert durch den Kanal hindurch auf den Aufhänger wirken. Aber auch bei den jüngsten Versuchen war sie nicht zu vermeiden, und gleich die ersten Messungen zeigten, daß die an das Elektrometer durch die Diaphragmen gelangenden Elektrizitätsmengen nicht bloß von der gesuchten Sekundärstrahlung herrührten, sondern auch aus anderen Quellen strömten und daß man aus ihrem Vorhandensein kaum auf etwas anderes als auf die Wirkung der Diffusion schließen durfte.

9. In diesem Zusammenhange und als Beleg hierfür mögen die ersten Versuche Erwähnung finden, die mit dem Apparat in der Gestalt, wie ich ihn erhielt, angestellt wurden. Diese unterschied sich von der in Fig. 1 gezeichneten dadurch, daß statt der einen Lochserie von 3 mm Durchmesser deren zwei vorhanden waren, eine auf einem Kreisbogen von 2 cm, die andere auf einem solchen von 3 cm Radius gelegen; die Löcher waren rechteckig, in der Breite 1,5 mm, in der Höhe 1 mm messend. Die Abhängigkeit der Elektrometerausschläge von der Stärke des Magnetfeldes war für jede der beiden möglichen Feldrichtungen eine solche, daß sie auf Sekundärstrahlung nicht gedeutet werden konnte. Der größte Ausschlag stellte sich im Felde Null ein, nahm dann mit wachsender Feldstärke ab, besaß aber bei einem Geschwindigkeiten von 100 bis 200 Volt entsprechenden Felde noch immer nennenswerte Größe. Bei diesen Versuchen gingen die zu *a* und *c* führenden Drähte frei durch den Beobachtungsraum. Sie wurden nun auf der zwischen den Platten *g* und *i* liegenden Strecke metallisch abgeschützt, und sofort blieb jede Wirkung auf das Elektrometer aus. Die Elektrizität hatte die engen Diaphragmenöffnungen gar nicht passiert, sondern war seitlich an die Zuleitungsdrähte gelangt. Damit war die Existenz der Diffusion auch im Falle der vorliegenden Versuche, die mit hohem Vakuum im Beobachtungsraum und Kühlung durch flüssige Luft arbeiteten, nachgewiesen. Die in unregelmäßigen Bahnen einherfahrenden Ionen wurden durch das wachsende elektrische Feld in immer engere Zylinderflächen gezwungen und konnten in dementsprechend geringerer Zahl von *a* aus den Raum zwischen *g* und *i* erreichen.

10. Unter diesen Umständen glaubte ich, zur Vermeidung von Komplikationen auf die zweite Serie von Diaphragmen-

öffnu
zieht
erheb
der e
recht
größe
weser
fusio
haupt

Elekt
Rich
Maxi
Abna
Für
dieje
Platt
phrag
Abhä
wie s
Magn
Ordin
Elekt
tiona
schlä
bener
präse
Zwei
innen
strah
der I
zum

die
strah
span
entsp
Für

öffnungen, welche auf dem Kreise von 3 cm Radius lagen ver-
zichten, dafür aber die Lochweite der Serie von $r = 2,0$ cm
erheblich vergrößern zu sollen. Der Kreisquerschnitt wurde
der einfacheren Herstellung wegen gewählt; an sich wäre ein
rechteckiger Querschnitt von größerer Breite und ein wenig
größerer Höhe, als die Maße der früheren betrug, besser ge-
wesen, aber wegen der offenbar nicht zu vermeidenden Dif-
fusion kam es auf die Gestalt der Diaphragmenöffnungen über-
haupt nicht an.

Die Abhängigkeit der in das Elektrometer fließenden
Elektrizitätsmenge von der Feldstärke war nun für die eine
Richtung des Magnetfeldes dieselbe wie die in Nr. 9 beschriebene:
Maximalausschlag im Felde Null, dann nur sehr allmähliche
Abnahme des Ausschlages bis zu ziemlich hohen Feldstärken.
Für die entgegengesetzte Feldrichtung dagegen und zwar für
diejenige, bei welcher die negative Elektrizität der von der
Platte α ausgehenden Sekundärstrahlung in die von den Dia-
phragmen vorgeschriebene Bahn einlenken mußte, war die
Abhängigkeit der Ausschläge von der Feldstärke eine solche,
wie sie die Kurven in Fig. 3 darstellen, deren Abszissen die
Magnetisierungsströme, deren
Ordinaten die den negativen
Elektrizitätsmengen propor-
tionalen Elektrometersaus-
schläge innerhalb der gege-
benen Zeit (vergl. Nr. 6) re-
präsentieren. Es kann keinem
Zweifel unterliegen, daß in
ihnen die gesuchte Sekundär-
strahlung, mit diffundieren-
der Elektrizität untermischt,
zum Ausdruck kommt.

11. Die Kurven der Fig. 3,
die für Wasserstoffkanal-
strahlen und eine Funken-
spannung von 4 mm gelten,
entsprechen nun im wesentlichen denjenigen, welche Hr.
Füchtbauer¹⁾ als Resultat seiner Messungen gibt. Die kleine

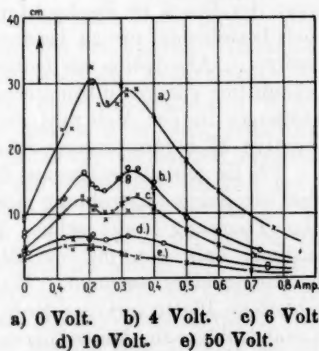


Fig. 3.

1) Chr. Füchtbauer, Ann. d. Phys. 23. p. 303. 1907.

Einbuchtung im Maximum hat offenbar nichts mit der Sache zu tun, sie ist ersichtlicherweise sekundären Einflüssen zuzuschreiben und kann dazu dienen, die verschiedenen, in den Kurven enthaltenen Komponenten von einander zu unterscheiden.

Ein weiterer Unterschied liegt (vergl. Nr. 4) darin, daß Hrn. Füchtbauers Kurven erst oberhalb einer gewissen Geschwindigkeit ansetzen, während die der Fig. 3 schon im Felde Null beträchtliche Ausschlagsgrößen verzeichnen. Auch dies liegt lediglich an den verschiedenen Nebenumständen, die in beiden Fällen die Sekundärstrahlungsmessung begleiteten. Hr. Füchtbauer berichtet¹⁾ von positiven Ausschlägen, die den negativen der Sekundärstrahlung vorangingen, dem Umstande entsprechend, daß in diesen Versuchen im Beobachtungsraum verhältnismäßig hoher Gasdruck herrschte und bei der damit gegebenen starken Gasionisation die durch den Kanal zum Auffänger diffundierenden negativen Quanten mehr der Absorption unterlagen als die positiven Elektrizitätsträger, diese also in größerer Zahl den Auffänger erreichten. Somit herrschte bei der Feldstärke Null noch der positive Elektrometeregang vor.

In den hier zur Diskussion stehenden Versuchen war dagegen der Druck im Beobachtungsraum gering; die wohl immer noch bestehende, nie zu vermeidende Ionisation unterlag einer geringeren Absorption als früher, und somit waren es jetzt die bekanntlich rascher diffundierenden negativen Träger, die den Auffänger in der Mehrzahl der Fälle erreichten. Daher der negative Elektrometeregang schon bei der Feldstärke Null.

12. Es geht also schon aus der Kurve *a* der Fig. 3 hervor, daß über die Sekundärstrahlung sich ein anderer Effekt überlagert. Eine Trennung beider schien dadurch bis zu gewissem Grade möglich, daß man mit der Magnetfeldmethode die Methode des Gegenfeldes verband. War bisher die vom Primärstrahl getroffene Platte mit der Erde, oder — um die Konstanz des Kanalstrahles zu kontrollieren — durch das Galvanometer mit der Erde verbunden, so konnte durch Anlegen positiver Spannung der von dieser begrenzte Geschwindigkeitsbereich zurückgehalten und durch Spannungssteigerung schließlich die ganze Sekundärstrahlung von der diffundierenden Elektrizität getrennt werden. Wohl wird ein Teil der letzteren mit zurück-

1) Chr. Füchtbauer, Phys. Zeitschr. 7. 749. 1906.

gehalten, aber ein beträchtlicher Rest bleibt im Raume verteilt und unbeeinflusst vom Potential der Platte *a*, zumal wenn er schon in das Innere der geerdeten Kapsel *b* (Fig. 1) gedrungen ist.

So zeigen denn die beiden Kurven *b* und *c* für + 4 bzw. + 6 Volt an *a* neben einer erheblichen Herabminderung der Ordinaten eine merkliche Abflachung des Maximums, zu dessen Beurteilung seine Doppelbildung gute Dienste leistet. In der Kurve für + 10 Volt ist das Maximum nur noch eben merkbar, in der Kurve für + 50 Volt so gut wie verschwunden, die Doppelbildung nicht mehr vorhanden; auch hier aber noch der negative Elektrometergang im Felde Null, ein leichter Anstieg, darauf Abfall bis in hohe Feldstärken hinein. Dies ist ein Verhalten, wie es zu erwarten ist, wenn die Sekundärstrahlung noch mit einem anderen Effekt überlagert ist. Denn da bei + 50 Volt sicherlich kein sekundär ausgelöstes Elektron mehr die vom Primärstrahl getroffene Platte verlassen kann, so legt Kurve *c* von denjenigen Vorgängen Zeugnis ab, die sich nicht an dieser Platte, sondern im Beobachtungsraum abspielen, während die Herabminderung von der Kurve *a* zur Kurve *e* ein Maß für die Sekundärstrahlung selbst abgibt.

13. Wir betrachten die Kurven *a* bis *d* hinsichtlich ihrer Aussagen über die Sekundärstrahlung noch etwas näher. Jede einzelne von ihnen ist das Ergebnis der Magnetfeldmethode, ihre Gesamtheit dasjenige der Methode des Gegenfeldes. Ein Vergleich beider Ergebnisse birgt einen entschiedenen Widerspruch in den Aussagen beider Methoden in sich, denselben, auf welchen wir schon in Nr. 4 bei ihrem vorläufigen Vergleich verwiesen haben. Die Abnahme von Kurve *a* zu Kurve *b* und *c*, also von 0 Volt bis 4 und 6 Volt ist erheblich größer als die von Kurve *b* und *c* auf Kurve *d*, d. h. von 4 und 6 Volt bis auf 10 Volt. Nach der Gegenfeldmethode ist also in der Geschwindigkeitsverteilung die Hauptmenge im Bereich von 0 bis 4 Volt, vertreten, erheblich weniger im Bereiche von 4 bis 6 Volt, während ein geringer Rest dem Bereich von 10 Volt bis zur Grenzgeschwindigkeit verbleibt.¹⁾ Dagegen lautet die Aussage

1) In meiner früheren Mitteilung (Ann. d. Phys. 41. p. 658. 1913) gab ich für diese Bereiche die ungefähren Werte:

0—4 Volt	75 Proz.,
4—10 „	20 „
10 Volt — Grenzspannung	5 „	

der Magnetfeldmethode, daß in der Geschwindigkeitsverteilung die Hauptmenge auf einen mittleren Bereich fällt. Nach der Gegenfeldmethode wäre eine Kurve zu erwarten, die vom Felde Null in sehr raschem Anstiege zu einem frühen, Geschwindigkeiten von 0 bis 2 Volt entsprechenden Maximum gelangt und von hier wieder zur Abszissenachse allmählich absinkt, diese bei der von der Gegenfeldmethode bezeichneten Grenze erreichend.

14. Bevor wir über die Lösung dieses Widerspruches Vermutungen äußern, müssen wir Klarheit über die Lage des Maximums in der mit der Magnetfeldmethode gewonnenen Geschwindigkeitsverteilungskurve haben. Wir geben dazu zunächst eine Zusammenstellung der rechnerisch zu ermittelnden Zusammenhänge¹⁾ zwischen der Stromstärke i der Spule und ihrer Feldstärke \mathfrak{H} in C.G.S.-Einheiten, zugleich auch noch die Beträge der sekundären Elektronengeschwindigkeiten, die aus der Beziehung $v = \mathfrak{H} \cdot r \cdot e/m$ zu gewinnen sind, wenn für $r = 2\text{cm}$ und für $e/m = 1,77 \cdot 10^7 \text{ C.G.S.}^2$) gesetzt wird, wie der Voltgrößen, die ihnen gemäß der Gleichung

$$V = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\frac{e}{m}} \cdot v^2$$

entsprechen.

C.G.S. i	C.G.S. \mathfrak{H}	c/s v	Volt
0,01	2,3	$0,82 \cdot 10^8$	1,87
0,02	4,6	1,58 "	6,61
0,03	6,9	2,44 "	16,8
0,04	9,2	3,26 "	30,0
0,05	11,5	4,07 "	46,8
0,06	13,8	4,90 "	67,5
0,07	16,1	5,70 "	91,8
0,08	18,4	6,51 "	119,8
0,09	20,7	7,33 "	151,5

Die Zahlen würden mit den aus Fig. 3 zu entnehmenden nicht gut stimmen, und es ist auch eine quantitativ genaue Übereinstimmung von Fig. 3 mit den früheren Ergebnissen wegen der Untermischung von Sekundärstrahlung und Diffusion, wobei die letztere kein konstanter Subtrahend ist, nicht zu erwarten.

1) Die Spulendaten dazu sind in Nr. 5 gegeben.

2) A. Bestelmeyer, Phys. Zeitschr. 12. p. 972. 1911.

Fig. 4 gibt den Zusammenhang zwischen Φ und i (Gerade b) einerseits und zwischen der Voltzahl und i (Kurve a) andererseits wieder. Mit einem kleinen schwingenden Magneten wurde das Feld bis zu einer Magnetisierungsstromstärke von 0,45 Amp. nachgeprüft; die erhaltenen Punkte schmiegen sich der Geraden b sehr gut an.

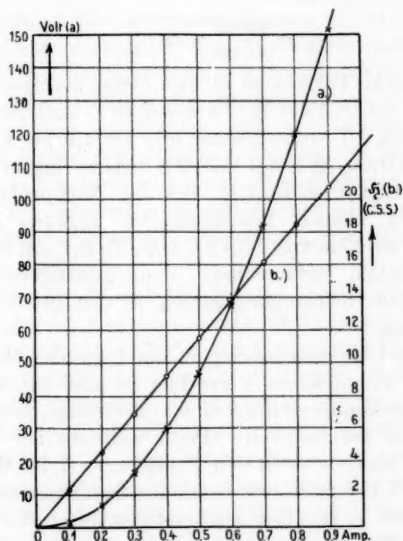


Fig. 4.

15. Wir benutzen die Fig. 3, um die Lage des Maximums in unseren Kurven zu charakterisieren und mit derjenigen in den Kurven von Hrn. Füchtbauer¹⁾ zu vergleichen. In Fig. 3 erstreckt sich das Maximum etwa von der Magnetisierungsstromstärke von 0,2 Amp. bis zu der von 0,35 Amp., und Fig. 4 sagt aus, daß dies einem Felde von 4,6 bis 8 C. G. S. und einem Geschwindigkeitsbereiche in der Sekundärstrahlung von 6 bis 23 Volt entspricht.

Hr. Füchtbauer findet das Maximum im Mittel bei 1,6 bis 1,8 Amp. Magnetisierungsstrom. Die zu diesen Ver-

1) Chr. Füchtbauer, Ann. d. Phys. 23. p. 303. 1907.

suchen dienenden Feldspulen wurden mir in gütiger Weise zur Verfügung gestellt; ihre Daten seien der Übersicht halber hier noch einmal wiedergegeben. Es handelt sich um zwei Spulen von je 210 mm Durchmesser und 305 mm Länge, jede mit 122 Windungen bewickelt. Unter Vernachlässigung eines Zwischenraums von 1 cm zwischen beiden Spulen kämen wir auf eine Spule vom Verhältnis

$$\frac{l}{d} = \frac{62 \text{ cm}}{21 \text{ cm}} = \text{ca. } \frac{3}{1}.$$

Die tatsächliche Feldstärke ist also etwas geringer zu erwarten als die aus der Formel $\mathfrak{H} = 4 \cdot \pi \cdot n \cdot i$ ($n = 4,0$) berechnete, die das Verhältnis 5/1 vorausgesetzt und für 1,6 bis 1,8 Amp. Magnetisierungsstrom $\mathfrak{H} = 8,0$ bis 9,0 C.G.S. ergibt, wie auch Hr. Füchtbauer anführt.¹⁾ Bei der Nachprüfung mit dem schwingenden kleinen Probemagneten ergaben die Schwingungszahlen ein Feld von 7 bis 8 C.G.S. In der von mir benutzten Spule stimmten, entsprechend dem günstigeren Verhältnis $l/d = 5/1$ diese Schwingungszahlen in der Tat sehr gut mit der Rechnung.

16. Die Übereinstimmung in der Lage des Maximums bei den älteren und neueren Versuchen ist also für die Seite der schnelleren Sekundärstrahlen eine vollständige, nicht aber nach der Seite der langsameren. Denn während bei ersteren der Bereich des Maximums in den Feldgrenzen 7 bis 8 C.G.S. entsprechend 17 bis 23 Volt²⁾ Sekundärstrahlungsgeschwindigkeit liegt, erstreckt er sich bei den letzteren durch das Feldbereich 4,6 bis 8,0 C.G.S., entsprechend den Geschwindigkeiten der Sekundärstrahlung von 6 bis 23 Volt.

17. Im Zusammenhange hiermit ist auf die Tatsache zu verweisen, daß die von Hrn. Füchtbauer aufgenommenen Kurven, mit Ausnahme der bei Wasserstoffkanalstrahlen erhaltenen, auf der Seite geringer Geschwindigkeiten sanfter abfallen als auf der Seite hoher. Hr. Füchtbauer deutet dies im Sinne einer in der obersten Metallschicht stattfindenden Absorption, welche die geringen Geschwindigkeiten naturgemäß

1) Chr. Füchtbauer, Phys. Zeitschr. 7. p. 749. 1906.

2) Hr. Füchtbauer gibt 27—30 Volt für diese Grenzen an. Die Werte vermindern sich wohl, erstens wegen der in Nr. 15 erwähnten etwas zu hohen Feldberechnung, wie auch wegen des Wertes von e/m , der im Jahre 1906 noch für größer als $1,77 \cdot 10^7$ C.G.S. angesetzt wurde.

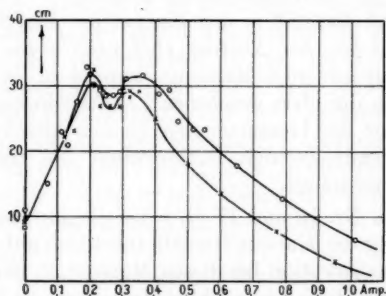
mehr schwächt als die größeren. Unsere neueren Versuche scheinen nun dieser Ansicht recht zu geben, wenn man den Absorptionsvorgang in erster Linie auf den im Gase des Beobachtungsraumes von den sekundären Elektronen zurückgelegten Weg verlegt.¹⁾ Denn der Hauptunterschied zwischen den älteren und neueren Versuchen liegt in dem geringeren Gasdruck, der bei den letzteren im Beobachtungsraum herrschte. Die Umgestaltung des gebogenen Kanals in ein System von Diaphragmen hat ersichtlicherweise keine wesentliche Änderung im Charakter des Kurvenverlaufes gebracht. Vielmehr ist die ganze Änderung die, daß in den Kurven der Fig. 3 der Anstieg ebenso steil ist wie der Abstieg, eher noch etwas steiler, und daß es daher früher zum Maximum kommt als in den älteren Kurven, wie es die oben gegebenen Zahlen lehrten, so daß der Rückschluß auf die besonders den kleinen Geschwindigkeiten zugute kommende geringere Absorption im Gasraum ohne weiteres sich aufdrängt.

18. Das in Nr. 16 und 17 über den Beginn des Maximums und den Anstieg der Kurven Gesagte führt also auf die Existenz der Elektronenabsorption bei diesen Messungen, und wir dürfen schon an dieser Stelle ausdrücklich bemerken, daß mit ihr die einleuchtendste Erklärung für die oben (Nr. 13) besprochene Verschiedenheit in den Resultaten der Gegenfeld- und der Magnetfeldmethode — eine Verschiedenheit, die sich fast nur auf die Mengenverhältnisse der Geschwindigkeiten von 0 bis 6 Volt gegenüber denjenigen von 6 bis 23 Volt erstreckt — gegeben zu sein scheint. Das Maximum in der mit der Magnetfeldmethode beobachteten Geschwindigkeitsverteilung ist demnach nur ein scheinbares und dadurch hervorgerufen, daß die zahlreichen kleinsten Geschwindigkeiten durch Absorption auf ein geringeres Maß herabgedrückt werden als die an der oberen Grenze aller vorkommenden Geschwindigkeiten liegenden Mengen, und man darf vermuten, daß diese obere Grenze nur wenig oberhalb des Abstiegs vom Maximum, also wenig oberhalb 23 Volt liegen wird, weil in diesem Bereiche die Absorption nur noch wenig wirkt, die Mengenabnahme daher auf das Abbrechen des sekundären Geschwindigkeitsbereiches zu deuten

1) Diese Vermutung äußert Hr. Fächtbauer ebenfalls in einer brieflichen Mitteilung.

ist. In der Tat hat die Gegenfeldmethode diese Grenze bei etwa 25 Volt (vgl. Nr. 4) ermittelt.

19. Wir betrachten vor einem endgültigen Vergleich beider Methoden aber erst noch kurz die anderen bei der Magnetfeldmethode vorgenommenen Versuchsvariationen, zunächst, gemäß der in Nr. 6 gegebenen Übersicht, die mit Variation der Entladungsspannung eintretende Änderung in der Geschwindigkeitsverteilungskurve. Da es sich hier nicht sowohl darum



a) 10 mm Funken. b) 4 mm Funken.

Fig. 5.

handelt, die allgemeinen Gesetze der Sekundärstrahlung als solche einer Prüfung zu unterziehen — dies geschah bereits in einer früheren¹⁾ Mitteilung —, sondern die beiden Messungsmethoden in ihren Resultaten überhaupt aneinander anzuschließen, so mag über die angestellten Versuche nur soweit berichtet werden, als es diesem Zwecke entspricht.

Fig. 5 zeigt die Geschwindigkeitsverteilungskurven für Wasserstoffkanalstrahlen und Erdung der die Sekundärstrahlung aussendenden Platte, wenn die Erzeugungsspannung der Primärstrahlen einmal durch 4 mm, das andere Mal durch 10 mm Funken einer parallel geschalteten Funkenstrecke mit Kugelelektroden von 1 cm Durchmesser gegeben war. Das Resultat ist dies, daß eine Steigerung der Sekundärstrahlung auf Kosten der großen Geschwindigkeiten, nicht aber der kleinen

1) H. Baerwald, Ann. d. Phys. 41. p. 643—669. 1913.

zu konstatieren ist. Wohl werden diese durch die Absorption größtenteils vernichtet, aber bei erheblicher Mengenzunahme wäre auch in ihrem Bereiche eine Kurvenüberhöhung zu erwarten.

Vergleichen wir auch dies Ergebnis mit den von Hrn. Füchtbauer l. c. gegebenen Kurven. Bei ihnen wächst ebenfalls mit steigender Spannung der Betrag der größeren Geschwindigkeiten, wie ein Vergleich der beiden Kurven I und II für Luftkanalstrahlen¹⁾ ergibt, deren eine, für 5150 Volt gültig, bis zum Magnetisierungsstrom 2,15 Amp., deren andere, für 8900 Volt, bis zum Strom 2,85 Amp. reicht. Daß das strahlende Material einmal Aluminium, das andere Mal Platin ist, kommt nicht in Betracht, da die Materialien sich hinsichtlich ihrer Sekundärstrahlung nicht merklich unterscheiden. Kurve III für Wasserstoffkanalstrahlen und 18300 Volt reicht bis zum Magnetisierungsstrom 2,95 Amp., und da, wie früher nachgewiesen²⁾, die Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärstrahlung bei Luft- und Wasserstoffkanalstrahlen unter denselben sonstigen Versuchsbedingungen wohl nicht ganz gleich ist, aber nicht solche Differenzen aufweist, wie sie hier bei Kurve III gegenüber den Kurven I und II zu beobachten ist, so ist die Hinausschiebung der Kurve III gegen die größeren Geschwindigkeiten hin wesentlich auf Rechnung der Spannungssteigerung von 8900 auf 18300 Volt zu setzen.

Neben dieser Übereinstimmung merken wir eine kleine Differenz an, die das in Nr. 16 bis 18 Gesagte ergänzt und bestätigt. Während nämlich in Fig. 5 die kleinen Geschwindigkeiten durch Spannungssteigerung in ihrem Betrage nicht merklich wachsen, ist dies in den von Hrn. Füchtbauer gegebenen Kurven der Fall. Besonders beachte man auch hier das weite Zurückgreifen der Wasserstoffkurve III gegenüber den Luftkurven I und II. Da nun in den Versuchen von Hrn. Füchtbauer die Druckverhältnisse des Beobachtungsraumes von denen des Entladungsraumes abhängig, der Druck also bei geringer Entladungsspannung im Beobachtungsraum bescheidend größer als bei hoher Spannung war, so sagt die Zunahme im Betrage der kleinen Geschwindigkeiten bei Kurve II gegen-

1) Vgl. Chr. Füchtbauer, *Ann. d. Phys.* 23. p. 303. 1907.

2) H. Baerwald, *Ann. d. Phys.* 41. p. 663. 1913.

über I und bei III, als der Wasserstoffkurve, gegenüber den Luftkurven II und I aus, daß in diesen Fällen die Absorption eine geringere war. Bei den der Fig. 5 zugrunde liegenden Versuchen war der Beobachtungsraum vom Entladungsraum unabhängig, und somit fiel jene Variation im Bereich der kleinen Geschwindigkeiten fort.

Dies ist ein Verhalten, welches die Existenz der Absorption deutlich klarlegt. In den früheren Versuchen war sie des höheren Gasdruckes wegen stärker als in den neueren, und naturgemäß sind es die kleinen Geschwindigkeiten, die unter ihrem Einfluß verschwinden und vom Auffänger nicht angezeigt werden.

Nebenbei ist hervorzuheben, daß die Überhöhung der 10 mm- über die 4 mm-Funkenkurve auf der Seite der größeren Geschwindigkeiten nur zum einen Teil deren Zuwachs, zum anderen aber verstärkter Diffusion zuzuschreiben sein wird, die hier ebensowenig wie in den früheren Versuchen der Fig. 3 von der Sekundärstrahlung scharf zu trennen ist. Über 10 mm hinaus habe ich solche Kurvenüberhöhungen nicht mehr beobachten können, was mit früheren l. c. mitgeteilten Ergebnissen übereinstimmt.

Mittels Hochspannungsdynamo habe ich die Untersuchung bis 3500 Volt Entladungsspannung abwärts verfolgt und wohl auch eine Abnahme in den Beträgen der höheren Geschwindigkeiten bemerken können, aber nur wenig sicher, sowohl wegen der durch die Diffusionsüberlagerung gänzlich verwischten Grenzen, als auch wegen der bei den geringen Spannungen schließlich zu klein ausfallenden Elektrometergänge.

20. Die bisherigen Versuchsreihen wurden mit Wasserstoffkanalstrahlen angestellt. Luftkanalstrahlen hatten genau die gleiche Geschwindigkeitsverteilung, nur daß die Sekundärstrahlungsmenge etwas geringer war. Der kleine, von der Gegenfeldmethode l. c. konstatierte Unterschied in der Geschwindigkeitsverteilung war hier nicht zu bemerken.

21. Eine Variation des bestrahlten Metalles erschien angesichts der Ergebnislosigkeit, die eine solche bei der Gegenfeldmethode gezeitigt hatte, bei den vorliegenden Versuchen als überflüssig. Dagegen wurden durch Drehen der Aluminiumplatte um die Säulenachse dem Primärstrahl verschiedene Einfallswinkel gegeben, solche von 45° — dieser Fall lag den bis-

herigen Reihen zugrunde —, 30° und 60° . Ein Unterschied in der Geschwindigkeitsverteilung stellte sich auch hierbei nicht heraus.

22. Für die Bestätigung der oben besprochenen Resultate war es von Wert, die in Figg. 3 und 5 dargestellten Kurven auch mit Hilfe einer anderen Versuchsanordnung zu gewinnen. Ich wählte dazu den von mir bei der Gegenfeldmethode benutzten Typ¹⁾, mit der Modifikation, die sie für die Magnetfeldmethode geeignet machte, brachte sie also in die Gestalt, wie sie Lenard²⁾ für den Nachweis der Kathodenstrahlnatur des lichtelektrischen Effektes im Prinzip anwandte. Der dem strahlenden Metall gegenüberliegende Auffänger wurde weiter hinausgerückt und ein zweiter senkrecht dazu angeordnet, so daß bei der getroffenen Anordnung der Blenden die sekundären Elektronen den Quadranten eines Kreises von 3,25 cm Radius zu durchlaufen hatten. Die Wege zu beiden Auffängern waren gleich lang. Die Anordnung ist für die Magnetfeldmethode weit ungünstiger als die von Hrn. Füchtbauer entworfene — schon wegen des inhomogenen Magnetfeldes, das von zwei senkrecht zur schräg liegenden Vakuumrohrachse angeordneten Spulen erzeugt wird —, aber bei ihrer Einfachheit zur Reproduktion der obigen Versuche und zum Studium ihrer Fehler nicht ungeeignet.

Das Ergebnis der Versuche war eine Geschwindigkeitskurve etwa vom Charakter derjenigen in Fig. 3 c mit einem flachen Maximum und sanftem Auf- und Abstieg auf seiten der kleineren und größeren Geschwindigkeiten, und zwar liegt das Maximum bei derselben Feldstärke wie in den ersten Versuchen. Die Kurvengestaltung deutet auf verstärkte Diffusion, und einer solchen ist auch in der vereinfachten Anordnung bei einer Blendenöffnung von 4 mm Durchmesser nahezu ungehindertes Spiel geboten. Der der strahlenden Platte gegenüberliegende, durch eine zweite Blende geschützte Auffänger zeigte beim Feld Null die größte Wirkung an. Diese nahm dann ab und endigte etwa an der Stelle des Maximums des zweiten, senkrecht dazu angeordneten Auffängers. Hier ging die Kurve in Parallelität mit der Abszissenachse über, in ihrer Restordinate die bestehende Diffusion anzeigend. Wir sehen in diesem Ergebnis

1) H. Baerwald, Ann. d. Phys. 41. p. 645. 1913.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 2. p. 361. 1900.

neben der Kontrolle der vorangegangenen Versuche auch eine Bestätigung der ihnen zugrunde gelegten Deutung.

23. Ziehen wir aus dem Vorangegangenen die Summe, so ergibt sich im wesentlichen eine Bestätigung der früheren, von Hrn. Füchtbauer mit der Magnetfeldmethode angestellten Beobachtungen über die Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärstrahlung und ihre Abhängigkeit von der Entladungsspannung. Der Hauptunterschied der neueren Versuchsanordnung gegenüber der älteren liegt in der Trennung des Beobachtungs- vom Entladungsraum. Alle Abweichungen in den Versuchsergebnissen ließen sich, wie wir sahen, auf die dadurch geänderten Versuchsbedingungen zurückführen. Die Abweichungen bezogen sich auf den Bereich der kleinen Geschwindigkeiten, die bei den neueren Versuchen in größerem Betrage vorhanden waren als bei den älteren, es früher zum Maximum in der Geschwindigkeitsverteilungskurve kommen ließen und in solchen Fällen keinen Schwankungen mehr unterworfen waren, bei welchen, wie z. B. bei Spannungssteigerungen oder beim Wechsel des Füllgases im Entladungsraum, in der früheren Versuchsanordnung die Verhältnisse im Beobachtungsraum sich änderten. Da nun die einzige in Betracht kommende Änderung der Versuchsbedingung, die allen diesen Abweichungen in den Resultaten parallel ging, in dem verschiedenen Gasdruck des Beobachtungsraumes bestand, bzw. in der verschiedenen Absorptionsfähigkeit seines Gasinhaltes, so schlossen wir auf eine die geringen Sekundärstrahlungsgeschwindigkeiten in besonders hohem Maße treffende Absorption, die bis zur völligen Auslöschung der kleinsten Geschwindigkeiten im Bereiche von 0 bis 4 Volt gehen kann. Für die Bewertung der Magnetfeldmethode war der experimentelle Nachweis eines schon bei den ersten Versuchen angenommenen, über die Sekundärstrahlung sich lagern- den, von uns als Diffusion angesprochenen Effektes nicht ohne Belang.

24. Vergleichen wir weiterhin die Resultate der Magnetfeldmethode mit denjenigen des elektrischen Gegenfeldes, so stimmen beide in dem Nachweis des Zuwachses höherer Sekundärstrahlungsgeschwindigkeiten mit steigender Primärstrahlungsgeschwindigkeit überein, unterscheiden sich dagegen in der Gestaltung der Geschwindigkeitsverteilung als solcher. Der Unterschied beruht vornehmlich in zwei Punkten, einmal

in der Tatsache, daß nach der Gegenfeldmethode der größte Betrag in der Geschwindigkeitsverteilung auf die kleinen Geschwindigkeiten von 0 bis 4 Volt entfällt, nach der Magnetfeldmethode aber auf den Bereich von 6 bis 23 Volt; dann fernerhin darin, daß nach jener Methode der Höchstwert aller vorkommenden Geschwindigkeiten bei 25 Volt liegt, nach dieser aber scheinbar bei 100 Volt noch nicht erreicht ist.

25. Die Untersuchung der Magnetfeldmethode hat aber im besonderen gezeigt, daß über die Sekundärstrahlung sich eine zweite Komponente, die Diffusion überlagert, welche ihre Geschwindigkeitsverteilung undeutlich macht, eine genaue Grenze aller vorkommenden Geschwindigkeiten nicht aufzurichten erlaubt und nur soviel auszusagen gestattet, daß die eben erwähnten hohen Geschwindigkeiten nur scheinbare sind und nicht dem gesuchten Effekt entstammen. Dann erhebt sich aber die Frage, ob nicht die mit der Gegenfeldmethode erhaltenen Geschwindigkeitsverteilungen (l. c., p. 650) ebenfalls durch die Diffusion gefälscht sind. Diese Frage war nur experimentell zu entscheiden. In der l. c. beschriebenen Versuchsanordnung (p. 645) wurde vor der den Auffänger *F* schützenden Blendenöffnung, jedoch in 4 mm Abstand von ihr, ein die Öffnung um 2 mm überragendes Schutzplättchen an drei Stiften angebracht, so zwar, daß der Primärstrahl ungeschwächt die Platte *G* treffen und die Diffusion ungehemmt den Auffänger erreichen konnte, nicht aber die den geraden Weg nehmende Sekundärstrahlung. Das Galvanometer zeigte, wenn die vom Primärstrahl getroffene Platte geerdet oder auf + 100 Volt geladen war, keinen Strom an, war sie auf - 100 Volt geladen, so gab es einen negativen Ausschlag von 5 mm, wenn die Entladungsspannung 8 mm Funken entsprach. In diesem letzten Falle, der in den früheren Versuchen keine Rolle spielte, war also die Diffusion eben noch zu konstatieren. Im übrigen aber ist, da sie in geringerem Maße auch in den anderen Versuchen sicherlich vorhanden war, erwiesen, daß sie in ihnen keine Rolle spielte, auf das Galvanometer nicht wirkte, sondern daß an diesem die Sekundärstrahlung rein zum Ausdruck kam. Das ist eben der Hauptvorteil der Gegenfeldmethode, daß sie mit dem Galvanometer arbeiten und das Elektrometer entbehren kann. Die Hauptwirkung der Sekundärstrahlung ist in der geringen Entfernung des Auffängers von der strahlenden

Platte und bei dem geradlinigen Wege, den die sekundären Strahlen zurückzulegen haben, hier, wo die verschiedensten Geschwindigkeitsrichtungen durch eine große Blendenöffnung gefaßt werden können, eben so groß, die Nebenwirkung der Diffusion so gering, daß jene das Galvanometer beeinflussen kann, diese aber nicht, und daß so eine Trennung des gesuchten Effektes von störenden Nebeneinflüssen erreicht wird.

Bei der Magnetfeldmethode haben die sekundären Strahlen einen nach einem Kreise gekrümmten Weg zu durchlaufen, der bei einem Radius von 2 cm — und kleiner kann man aus praktischen Gründen die Krümmung nicht gut wählen — fast viermal so lang ist wie der in der Gegenfeldanordnung. Dazu kommt, daß von sämtlichen Richtungen der sekundären Geschwindigkeiten nur eine einzige durch eine — und das verlangt eben die Gegenfeldmethode — möglichst kleine Blende ausgesondert wird. Durch diese verschiedenen Umstände wird der zu untersuchende Haupteffekt so geschwächt, daß die störenden Nebeneffekte ihn an Größe erreichen und durch das Elektrometer, das allein für die Messung noch verwendbar bleibt, von jenem nicht mehr getrennt werden können.

26. Mit dem Nachweis der Diffusion war die Existenz abnorm hoher Geschwindigkeiten als vorgetäuscht erwiesen und somit dieser Widerspruch in den Aussagen der beiden Methoden behoben. Der zweite Widerspruch bezog sich auf die kleinsten Geschwindigkeiten. Hier hatten die zwischen den älteren und neueren mit der Magnetfeldmethode angestellten Messungen bestehenden Differenzen auf das Vorhandensein der Absorption hingewiesen. Das Parallelgehen von Abweichungen in den Versuchsbedingungen und solchen in den Beobachtungsergebnissen hatten diesen Schluß zu einem unzweifelhaften gemacht und es als wahrscheinlich hingestellt, daß bei der auch die höheren Geschwindigkeiten, wenn auch in abnehmendem Maße treffenden Absorption die Grenze aller vorkommenden Geschwindigkeiten hinter dem Maximum in der Verteilungskurve der Magnetfeldmethode, also etwa bei 25 Volt, zu suchen sein wird (vgl. Nr. 18).

Der experimentelle Nachweis der besonderen Schädigung kleinster Geschwindigkeiten durch die Absorption erscheint kaum möglich. Sucht man die Absorption durch Steigerung des Gasdruckes zu erhöhen, so finden sich mit der dadurch

verstärkt durch
trommet
Hm.
bei n
dären
streck
zeitig
In bei
mögli
das V
ständ
Gesch
2
des d
Gesch
insbes
(vgl.
teil
dem
keits
es di
Gege
dadu
samt
b +
tisch
anor
mete
Sich
ange
Effe

Schl
so n
ist
keit
gesc

verstärkten Ionisation die positiven Ionen in erhöhtem Maße durch Diffusion im Auffänger ein, drücken die negativen Elektrometergänge herab und kehren sie wohl auch um, wie es in Hrn. Füchtbauers Versuchen der Fall war. Die Absorption bei niederem Gasdruck durch Verlängerung der von den sekundären Elektronen bis zum Auffänger zurückgelegten Wegstrecke zu variieren, geht wegen der damit verbundenen, gleichzeitig anwachsenden Wirkung der negativen Diffusion nicht an. In beiden Fällen ist ein sicherer Nachweis der Absorption nicht möglich. Es bleibt nur der wohlbegründete Schluß, der ja, da das Vorhandensein der Absorption als solche eine Selbstverständlichkeit ist, naturgemäß besonders sich auf die kleinsten Geschwindigkeiten beziehen muß.

27. Durch die Diffusion und Absorption ist der Übergang des durch die Gegenfeldmethode ermittelten Kurventyps der Geschwindigkeitsverteilung¹⁾ in den der Magnetfeldmethode, insbesondere das Auftreten des Maximums in dem letzteren (vgl. Nr. 18) erklärt. Theoretisch genommen scheint der Vorteil bei der Magnetfeldmethode zu liegen. Sie nimmt aus dem Gesamtbereich $a + b + c + \dots$ der Geschwindigkeitsverteilung jeweils ein Gebiet $a, b, c \dots$ heraus und läßt es direkt im Elektrometerausschlage erscheinen, während die Gegenfeldmethode, mehr indirekt durch Differenzenbildung, dadurch auf einen Bereich a schließt, daß sie einmal den Gesamtbereich $a + b + c + \dots$, ein zweites Mal den Teilbereich $b + c + \dots$ abmißt. Dafür ist die Gegenfeldmethode in praktischer Hinsicht im Vorteil, gestattet eine einfachere Versuchsanordnung, die Benutzung des Galvanometers statt des Elektrometers, und erlaubt so, bei der Größe der Wirkungen, eine Sicherheit der Schlußfolgerung, die der Magnetfeldmethode angesichts der Geringfügigkeit der bei ihr zu erwartenden Effekte nicht zuzusprechen ist.

28. Kommen wir nach solchem kritischen Vergleich zum Schluß auf die Messungsergebnisse selbst noch einmal zurück, so müssen wir sagen: Was die Magnetfeldmethode sicherstellt, ist dies, daß die höchsten aller vorkommenden Geschwindigkeiten der Sekundärstrahlung bei beliebig hoher Primärstrahlungsgeschwindigkeit bei 23 Volt und wohl noch ein wenig darüber

1) H. Baerwald, Ann. d. Phys. 41. p. 650. 1907.

hinaus liegen. Sie stimmt darin mit der Gegenfeldmethode überein, die diese Grenze bei etwa 25 Volt fand. Die Geschwindigkeitsverteilung vermag die Magnetfeldmethode wegen starker Fehlerüberlagerung nicht mit derselben Sicherheit aufzuklären wie die Gegenfeldmethode. Die aus dieser Geschwindigkeitsverteilung durch Versuchsvariation mittels der Gegenfeldmethode gefundenen Tatsachen hat die Magnetfeldmethode dagegen, soweit die kontrollierenden Versuche reichten, bestätigt.

Darmstadt. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule. September 1913.

(Eingegangen 20. September 1913.)

de
z

(M

keit
neue
ständ
deute
der
Ener
verän
beträ
d. h.
(1)
(wo
ganz
nach
mit
unte
vork
betr
teilu

Ene

p. 14

17. Anwendung
der neueren Planckschen Quantenhypothese
zur Berechnung der rotatorischen Energie
des zweiatomigen Gases;
von E. Holm.

(Mitteilung aus dem Physik. Institut der Universität Stockholm.)

Die frühere Plancksche Formel der Temperaturabhängigkeit der Energie eines linearen Resonators ist bekanntlich neuerdings von Planck¹⁾ durch ein konstantes Glied vervollständigt worden, welches mithin als eine Nullpunktsenergie zu deuten ist. Bei Ableitung der neueren Formel wird nun in der Tat vorausgesetzt, daß die Resonatoren *alle möglichen* Energiebeträge annehmen können oder daß ihre Energie *stetig* veränderlich ist, daß aber jene Resonatoren, deren Energiebetrag ε innerhalb desselben „Elementargebietes der Energie“, d. h. im allgemeinen zwischen den Grenzen

$$(1) \quad \varepsilon_{n-1} = (n-1) h \nu \quad \text{und} \quad \varepsilon_n = n h \nu$$

(wo ν die Frequenz, h das „Wirkungsquantum“ und n eine ganze Zahl bedeutet) liegt, *gleichmäßig* verteilt sind, also nicht nach dem Maxwellschen Gesetz. Bezeichnen wir nämlich mit N_n die Anzahl der genannten Resonatoren, so werden unter ihnen, gemäß der stetigen Energieveränderung, einige vorkommen, deren Energie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ fällt, und beträgt ihre Anzahl, nach der Annahme der gleichmäßigen Verteilung,

$$N_n \frac{d\varepsilon}{h \nu}.$$

Diese letztgenannten Resonatoren repräsentieren somit den Energiebetrag

$$N_n \frac{d\varepsilon}{h \nu} \varepsilon$$

1) M. Planck, Vorles. über die Theorie d. Wärmestrahlung, 1913, p. 140.

und alle N_n Resonatoren die Energie

$$(2) \quad E_n = \frac{N_n}{h} \int_{\varepsilon_{n-1}}^{\varepsilon_n} \varepsilon d\varepsilon.$$

Wenn die Frequenz ν als konstant angenommen wird, geht hieraus unmittelbar hervor

$$E_n = \frac{N_n}{2h\nu} (\varepsilon_n^2 - \varepsilon_{n-1}^2),$$

was, in Beachtung von (1), in den Planckschen Ausdruck

$$E_n = N \omega_n (n - \frac{1}{2})$$

übergeht, wenn gesetzt wird

$$(3) \quad N_n = N \omega_n, \quad \sum \omega_n = 1,$$

wo N die Anzahl aller Resonatoren bedeutet. Die totale Energie wird ferner

$$(4) \quad E = N \sum_{n=1}^{\infty} (n - \frac{1}{2}) \omega_n.$$

Zur Ableitung von ω_n benutzt der Autor den Entropieausdruck

$$(5) \quad S = -k N \sum_1^{\infty} \omega_n \log \omega_n$$

und bemerkt, daß im thermodynamischen Gleichgewicht S , bei gegebener Totalenergie E , ein Maximum sein soll, d. h. nach (3), (4) und (5) gleichzeitig

$$(6) \quad \sum_1^{\infty} (\log \omega_n + 1) \delta \omega_n = 0, \quad \sum_1^{\infty} \delta \omega_n = 0, \quad \sum_1^{\infty} (n - \frac{1}{2}) \delta \omega_n = 0.$$

Hieraus ergibt sich unmittelbar die Verteilung der Resonatoren:

$$(7) \quad \omega_n = \alpha \gamma^n.$$

Zur Einführung der Temperatur T wird nochmals der zweite Hauptsatz der Thermodynamik benutzt und gesetzt

$$(8) \quad \frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}.$$

Aus (3), (4) und (7) ergibt sich der Wert der Konstanten α und γ , in E ausgedrückt, und erhält man dann aus (5), (7) und (8) die bekannte Formel

$$(9) \quad E = N h \nu \left(\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right).$$

Einstein und Stern¹⁾ machen darauf aufmerksam, daß diese Formel bei wachsender Temperatur gegen $NkT = RT$ konvergiert, während die ursprüngliche Plancksche Formel ohne das zweite Glied hier den Wert $N(kT - h\nu/2)$ liefert, was, wie von Weiss²⁾ hervorgehoben wird, insbesondere in Betracht der Curieschen Messungen der Magnetisierbarkeit des Sauerstoffs bei höheren Temperaturen unwahrscheinlich vorkommt. Aus den Messungen von Eucken³⁾ über die Molekularwärme des Wasserstoffs bei niederen Temperaturen finden ferner die erstgenannten beiden Autoren eine weitere Stütze des Vorhandenseins einer Nullpunktsenergie. Sie drücken hierbei die anomale rotatorische Energie des Gases durch (9) aus und setzen vorläufig, unter Annahme derselben Frequenz ν aller rotierenden Gasmoleküle,

$$(10) \quad E_r = N \frac{I}{2} (2\pi\nu)^2 = Nh\nu \left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{1}{2} \right),$$

wo I das Trägheitsmoment des zweiatomigen Moleküls bedeutet. Für

$$(11) \quad 2\pi^2 I = 2,90 \cdot 10^{-40}, \quad I = 1,47 \cdot 10^{-41}$$

ergab sich so als Ausdruck der Molekularwärme $C_r = dE_r/dT$ die in der nachstehenden Figur angegebene gestrichelte Kurve,

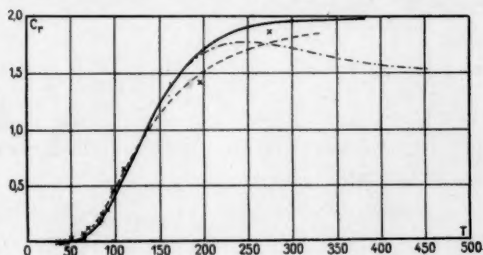


Fig. 1.

1) A. Einstein u. O. Stern, Ann. d. Phys. 40. p. 551. 1913.

2) Vgl. A. Einstein u. O. Stern, l. c. p. 560. Unter Annahme einer Nullpunktsenergie erklärt sich übrigens das Konstantwerden der Magnetisierbarkeit gegen den absoluten Nullpunkt hin. Diesen Gedanken finde ich bereits von E. Oosterhuis aufgenommen. Vgl. Physik. Zeitschr. 14. p. 862. 1913.

3) A. Eucken, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1912. p. 141.

welche sich ja gut an die von Eucken gemessenen, durch Kreuzchen bezeichneten Werte anschließt, während unter Vernachlässigung des zweiten Gliedes von (9) ein vollkommen unbefriedigendes Resultat hervorging. Nach den Autoren muß jedoch, bei Berücksichtigung der Frequenzverteilung unter den Molekülen, die erhaltene Kurve abgeflacht werden. Als Ausdruck der genannten Nullpunktsenergie erhält man aus (10)

$$(12) \quad E_{r0} = N \cdot 2\pi^2 I \nu_0^2 = \frac{N h \nu_0}{2} = \frac{N h^3}{8\pi^2 I}.$$

Ehrenfest¹⁾ hat das Problem der rotatorischen Energie des zweiatomigen Gases in Angriff genommen unter Beachtung der Frequenzverteilung. Hierbei wird, nach der älteren Quantenhypothese, vorausgesetzt, daß nur die diskreten, durch

$$(13) \quad \epsilon_n = \frac{I}{2} (2\pi \nu_n)^2 = n \frac{h \nu_n}{2}$$

ausgedrückten Frequenzen vorkommen, was einer Aufnahme rotatorischer Energie in Quanten $h\nu:2$ entspricht. Der Autor bemerkt, daß Lorentz²⁾ hierbei eine Energieaufnahme in ganzen Vielfachen von $h\nu$ annimmt, sagt aber hierüber, daß die Wahrscheinlichkeit seiner eigenen Auffassung „läßt sich aus einem sehr allgemeinen Gesichtspunkt zeigen“. Aus (13) wird nun in gewöhnlicher Weise als Energie pro rotatorischen Freiheitsgrad der Ausdruck

$$N k T \frac{\sum_0^\infty n^2 \sigma e^{-n^2 \sigma}}{\sum_0^\infty e^{-n^2 \sigma}}, \quad \sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 I k T}$$

abgeleitet. Berücksichtigt man ferner zwei Rotationsachsen, so läßt sich schreiben

$$(14) \quad E_r = -2 N k T \sigma \frac{d}{d\sigma} \log Q(\sigma), \quad Q(\sigma) = \sum_0^\infty e^{-n^2 \sigma}.$$

Die entsprechende Molekularwärme wird

$$(15) \quad C_r = 2 N k \sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \log Q(\sigma).$$

Zur Berechnung bei großen σ wird die Reihenentwicklung (14) von $Q(\sigma)$ angemessen. Für kleine σ setzt der Autor

1) P. Ehrenfest, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. 1913, p. 451.

2) H. A. Lorentz, Solway-Kongreß 1911, Rapports p. 447.

unter Anwendung einer Transformationsgleichung der Jacobi-
schen Thetafunktion $\vartheta_3(0)$, in der sich $Q(\sigma)$ ausdrücken läßt,

$$Q(\sigma) = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \left[-\frac{1}{2} + Q\left(\frac{\pi^2}{\sigma}\right) \right].$$

Zur Anpassung an die Euckenschen Messungen wird
gesetzt

$$(16) \quad \sigma T = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = 570,$$

woraus für $h = 6,415 \cdot 10^{-27}$, $k = 1,34 \cdot 10^{-16}$ als Wert des
Trägheitsmomentes der zweiatomigen Gasmoleküle hervorgeht

$$(17) \quad I = 6,8 \cdot 10^{-41}.$$

Die entsprechende, nach (15) berechnete Molekularwärme C_v ,
wird durch die punktiert gestrichelte Kurve der Figur veran-
schaulicht. Wie man ersieht, bietet sie die Eigentümlichkeit,
daß vor Erreichung des schließlichen Maximums ($Nk = R$) bei
unendlich großer Temperatur ein vorübergehendes Maximum
auftritt (von der Größe $0,89 Nk$ bei etwa 250° abs.; das dar-
auf folgende Minimum beträgt $0,76 Nk$ und liegt bei etwa
 550° abs.).

In der Tat läßt sich nun aber, unter Benutzung der im
Anfang beschriebenen, abgeänderten Quantenhypothese, diese
Anomalie der Ehrenfestschen Kurve beseitigen, und ergibt
sich zudem, in Übereinstimmung mit der Annahme von Ein-
stein und Stern, eine rotatorische Nullpunktsenergie. An-
statt der einzelnen Frequenzen (13) setzen wir somit eine *un-
unterbrochene Folge* von Frequenzen voraus und drücken nur
die Grenzfrequenzen ν_{n-1} und ν_n , welche das „nte Elementar-
gebiet der Energie“ begrenzen, durch den Ehrenfestschen
Ansatz (13) aus, was ergibt

$$(18) \quad \nu_n = \frac{n h}{4\pi^2 I}.$$

Nach der oben besprochenen Lorentzschen Auffassung
wäre hier zu setzen

$$(19) \quad \nu_n = \frac{n h}{2\pi^2 I},$$

was aber nur einer Vertauschung von h gegen $2h$ in den aus

1) Vgl. M. Planck, l. c. p. 168.

(18) hervorgehenden Formeln entspricht. Bei Integration über das n te Elementargebiet, nach (2), ist nun zu setzen

$$\varepsilon = 2\pi^2 I v^2, \quad d\varepsilon = 4\pi^2 I v dv,$$

$$\therefore E_n = \frac{N_n}{h} \int_{v_{n-1}}^{v_n} \frac{8\pi^4 I^2 v^2 v dv}{v} = \frac{8\pi^4 I^2 N_n}{3h} (v_n^3 - v_{n-1}^3),$$

oder nach (18) und (3)

$$E_n = \frac{N h^2}{8\pi^2 I} \left(n^2 - n + \frac{1}{3} \right) \omega_n.$$

Die totale Energie (pro Rotationsachse) wird somit

$$E_r' = \frac{N h^2}{8\pi^2 I} \sum_1^\infty \left(n^2 - n + \frac{1}{3} \right) \omega_n.$$

Zur Ableitung von ω_n gelten die beiden ersten der Formeln (6) unverändert, und ist die dritte durch

$$\sum_1^\infty \left(n^2 - n + \frac{1}{3} \right) \delta \omega_n = 0$$

zu ersetzen. Daraus erhält man die Verteilung:

$$(20) \quad \omega_n = \varphi \cdot \psi^{n^2 - n},$$

wo sich, nach (3), die Konstante φ unmittelbar schreiben läßt

$$(21) \quad \varphi = \frac{1}{\sum_1^\infty \psi^{n^2 - n}}.$$

Die Energie E_r' wird somit, nach (20) und (21),

$$(22) \quad E_r' = \frac{N h^2}{8\pi^2 I} \left[\frac{\sum_1^\infty (n^2 - n) \psi^{n^2 - n}}{\sum_1^\infty \psi^{n^2 - n}} + \frac{1}{3} \right].$$

Nach (5), (20) und (21) wird ferner die Entropie

$$(23) \quad S = k N \left[\log \sum_1^\infty \psi^{n^2 - n} - \log \psi \frac{\sum_1^\infty (n^2 - n) \psi^{n^2 - n}}{\sum_1^\infty \psi^{n^2 - n}} \right].$$

Zur Bestimmung der übrigen Konstante ψ kann man nun (8) in Betracht ziehen und schreiben

$$\frac{dS}{dE_r'} = \frac{dS}{d\psi} \cdot \frac{d\psi}{dE_r'} = \frac{1}{T},$$

über wo sich $dS:d\psi$ aus (23) und $d\psi:dE_r'$ aus (22) ergibt. Als Resultat wird erhalten

$$\frac{8\pi^2 I k}{h^3} \log \psi = \frac{1}{T},$$

$$\therefore \psi = e^{-\frac{h^3}{8\pi^2 I k T}}.$$

Nach Einführung dieses Wertes in (22) bekommt man

$$E_r' = N k T \frac{\sum_1^{\infty} (n^2 - n) \sigma \cdot e^{-(n^2 - n) \sigma}}{\sum_1^{\infty} e^{-(n^2 - n) \sigma}} + \frac{N h^3}{24 \pi^2 I}, \quad \sigma = \frac{h^3}{8 \pi^2 I k T}.$$

Unter Berücksichtigung von zwei Rotationsachsen läßt sich dann setzen

$$(24) \quad \begin{cases} E_r = -2 N k T \sigma \frac{d}{d\sigma} \log P(\sigma) + \frac{N h^3}{12 \pi^2 I}, \\ P(\sigma) = \sum_1^{\infty} e^{-(n^2 - n) \sigma}. \end{cases}$$

Die entsprechende Molekularwärme wird

$$(25) \quad C_r = 2 N k \sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \log P(\sigma).$$

Für große Werte von σ wird die Form (24) der Reihe $P(\sigma)$ ausreichend. Zu einer Transformation bei kleinen σ bemerken wir, daß

$$P(\sigma) = e^{\sigma/4} \sum_1^{\infty} e^{-\left(n - \frac{1}{2}\right)^2 \sigma} = \frac{1}{2} e^{\sigma/4} \vartheta_2\left(0, \frac{i\sigma}{\pi}\right),$$

wo $\vartheta_2(0, i\sigma/\pi)$ eine der Jacobischen Thetafunktionen bedeutet. Man kann nun schreiben¹⁾

$$\vartheta_2(0, \tau) = \sqrt{\frac{i}{\tau}} \vartheta_0\left(0, -\frac{1}{\tau}\right),$$

$$\therefore P(\sigma) = \frac{1}{2} e^{\sigma/4} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \left[1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{n^2 \pi^2}{\sigma}} \right].$$

Eine Berechnung der Molekularwärme nach (25) ergab die vollgezogene Kurve der Figur, welche so verlegt ist, daß sie

1) Vgl. K. Weierstrass u. H. A. Schwarz, Formeln und Lehrsätze zum Gebrauch der elliptischen Funktionen. Berlin 1893, p. 46, Formel (3).

im Anfang (bei niederen Temperaturen) mit der Ehrenfest'schen (punktiert gestrichelten) zusammenfällt. Wie wir ersehen, zeigt jene Kurve, im Gegensatz zu dieser, ein ununterbrochenes Anwachsen mit steigender Temperatur. Die betreffende, vollgezogene Kurve entspricht

$$(26) \quad \sigma T = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = 285$$

oder gerade dem halben Wert (16). Das aus (26) hervor gehende Trägheitsmoment des Wasserstoffmoleküls wird somit doppelt so groß als der Wert (17) oder gleich

$$(27) \quad I = 13,6 \cdot 10^{-41}.$$

Ist M das Molekulargewicht und ρ der Molekülradius, so gilt die Beziehung

$$I = \frac{M}{N} \rho^2.$$

Unter Benutzung von $M = 2$ und $N = 6,20 \cdot 10^{23}$ 1) ergibt sich dann nach (27)

$$(28) \quad \rho = 0,65 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

während nach einer Zusammenstellung, welche von Sackur² gegeben ist, das nach drei verschiedenen Methoden berechnete ρ für das betreffende Gas zwischen $0,9$ und $1,32 \cdot 10^{-8}$ cm liegt. Indes ist zu bemerken, daß der Ehrenfest'sche Wert (17) nur $0,46 \cdot 10^{-8}$ und der Wert (11) von Einstein und Stern nicht mehr als $0,21 \cdot 10^{-8}$ liefert.³⁾

Legt man der Rechnung den Lorentz'schen Ansatz (19) zugrunde, so wird, nach (26), das Trägheitsmoment des Moleküls viermal und somit der Molekülradius zweimal größer als vorher. Anstatt (28) erhält man dann $1,30 \cdot 10^{-8}$, und erhöht sich der Wert von Ehrenfest auf $0,92 \cdot 10^{-8}$.

Bei unbegrenzt abnehmender Temperatur konvergiert der Ausdruck (24) der rotatorischen Nullpunktsenergie gegen

$$(29) \quad E_{r,0} = \frac{N h^2}{12 \pi^2 I},$$

was also als eine rotatorische Nullpunktsenergie zu deuten ist.

1) Vgl. M. Planck, l. c. p. 166.

2) O. Sackur, Ann. d. Phys. 40. p. 97. 1913.

3) Diese Autoren geben jedoch den Wert $0,9 \cdot 10^{-8}$ des Moleküldurchmesser 2ρ an, l. c. p. 554, Note 1).

Wie wir ersehen, beträgt dieselbe zwei Drittel der Nullpunktsenergie (12) von Einstein und Stern. Unter Anwendung von (26) wird (29)

$$E_{r,0} = \frac{2}{3} N k \sigma T = \frac{2}{3} \cdot 285 N k = 377 \text{ gr/cal. pro Mol.}$$

Unter Einführung der für kleine σ angemessenen Form von $P(\sigma)$ läßt sich (24) schreiben

$$E_r = N k \left[T \{1 - f(\sigma)\} + \frac{h^2}{48 \pi^2 I k} \right],$$

$$f(\sigma) = 2 \sigma \frac{d}{d\sigma} \log \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{n^2 \pi^2}{\sigma}} \right],$$

wo $f(\sigma)$ mit abnehmendem σ , d. h. mit zunehmender Temperatur, gegen Null konvergiert. Für große Temperaturen hat man somit

$$E_r = N k (T + \Theta), \quad \Theta = \frac{h^2}{48 \pi^2 I k}.$$

Oosterhuis¹⁾ leitet aus dem Ansätze (10) von Einstein und Stern einen Ausdruck derselben Form ab und erhält dabei

$$\Theta = \frac{h \nu_0}{6 k},$$

oder nach (12)

$$\Theta = \frac{h^2}{24 \pi^2 I k},$$

was den doppelten obigen Wert ausmacht.

Zusammenfassung.

1. Der neueren Planckschen Formel der Energie eines linearen Resonators liegt in der Tat die Annahme zugrunde, daß der Resonator *alle möglichen* Energiebeträge annehmen kann, daß aber die Resonatoren, deren Energiebetrag innerhalb desselben „Elementargebietes der Energie“, d. h. im allgemeinen zwischen $(n-1)h\nu$ und $n h \nu$ liegt, *gleichmäßig* verteilt sind.

2. Unter Anwendung dieser modifizierten Quantenhypothese ergibt eine Berechnung der rotatorischen Molekular-

1) E. Oosterhuis, l. c.

wärme eines zweiatomigen Gases, im Gegensatz zu dem Resultat von Hrn. Ehrenfest, ein ununterbrochenes Anwachsen der Molekularwärme bei steigender Temperatur. Außerdem tritt eine Nullpunktsenergie zutage, deren Betrag zwei Drittel der von Einstein und Stern bei ihren vorläufigen Berechnungen bestimmten ausmacht. Bei Anwendung auf die Eucken'schen Messungen am Wasserstoff bei niederen Temperaturen ergibt sich ein Molekylradius von etwa $0,65 \cdot 10^{-8}$ cm, wenn die Elementargebiete der rotatorischen Energie $h\nu:2$ betragen (nach Ehrenfest), und vom doppelten Wert, wenn dieselben $h\nu$ ausmachen (nach Lorentz).

Stockholm, Phys. Inst. d. Universität, Sept. 1913.

(Eingegangen 8. Oktober 1913.)

18. D

(A

I

reszen

Phosp

auch

zusam

hat; c

Temp

tativ

Bande

als i

spekt

nach

nach

Spekt

über

exakt

auf K

genau

maxi

633 ff.

1909.

An

18. *Die Energieverteilung in den Emissionsspektren
der CaBi- und SrBi-Phosphore;
von Peter Borissow.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

1. Einleitung.

Die Herren Lenard und Klatt¹⁾ haben die Phosphoreszenzspektren einer großen Reihe vollkommen definierter Phosphore beschrieben und graphisch dargestellt; sie haben auch gezeigt, daß diese Spektren aus bestimmten Banden sich zusammensetzen, deren jede ihre besonderen Eigenschaften hat; diese Eigenschaften wurden namentlich auch in bezug auf Temperatur und die Analogien verschiedener Banden quantitativ studiert.²⁾ Später³⁾ hat Hr. Lenard gezeigt, daß einige Banden, die im Jahre 1904 als verschieden bezeichnet wurden, als identisch aufzufassen sind, da erkannt wurde, daß die spektralen Lagen der Banden ein wenig veränderlich sind, je nach der Beschaffenheit des Füllmaterials des Phosphors und nach der Temperatur.⁴⁾

Alle diese Resultate wurden durch eine primitive Art von Spektralphotometrie erhalten⁵⁾, welche damals die Übersicht über das große Gebiet ermöglichte.

Es war jedoch nicht zu bezweifeln, daß man durch exaktere spektrale Photometrie, namentlich mit Zurückführung auf Energiemaß, die Eigenschaften der einzelnen Banden erst genau kennen lernen würde, so vor allem die Lage des Energiemaximums mit seiner Abhängigkeit von der Temperatur, ja

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 225 ff., 425 ff. und 633 ff. 1904. — P. Lenard, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad., 3. Abt. 1909. (Letztes ausführlicher auch Ann. d. Phys. 31. p. 641. 1910.)

2) l. c., Ann. d. Phys. 15. p. 637. 1904.

3) l. c., Ann. d. Phys. 31. p. 654—667. 1910.

4) l. c., Ann. d. Phys. 15. p. 654—657. 1904.

5) l. c., Ann. d. Phys. 15. p. 245 ff. 1904.

überhaupt die genaue Form der Banden und den Einfluß der Temperatur auf dieselbe, sowie auf die Höhe des Energiemaximums. Da stets mehrere Banden zugleich vorhanden sind, kam es gleichzeitig darauf an, die Trennung der Banden exakt zahlenmäßig durchzuführen. Alles dieses habe ich an den Bi-Phosphoren des Ca und Sr im Temperaturintervall von -190° bis $+400^{\circ}$ im Folgenden ausgeführt. Diese Phosphore wurden gewählt, da ihre spektrale Struktur zu den komplizierteren gehört.¹⁾ Es zeigte sich, daß die von den Herren Lenard und Klatt eingeführten Bandentrennungen quantitativ gut standhalten; die an den einzelnen auf diese Weise scharf getrennten Banden des CaBi und SrBi gewonnenen Resultate — deren Zusammenstellung am Schlusse zu ersehen ist — werden weiteren Untersuchungen über die Phosphore als quantitative Grundlage dienen können. Die Resultate über die Form der Banden können wohl, nach den von den Herren Lenard und Klatt bereits festgestellten Übereinstimmungen, als allgemeingültig mindestens für alle Erdalkali- (und Zink-) Phosphore angesehen werden.

Nach Durchführung der Untersuchung wurde eine ähnliche Arbeit der Herren E. L. Nichols und F. Merritt bekannt.²⁾ Es sind aber unter den von ihnen untersuchten Körpern außer Eosin, Fluorescein und Resorutin nur die sogenannte Sidotblende (ZnCu-Phosphor nach Lenard³⁾) und SrBiNa⁴⁾ wohl definierte Phosphore; und es fehlt in der Untersuchung eine vollkommene Zerlegung in Banden.⁵⁾

2. Untersuchungsmethode.

Die Phosphore wurden nach den Angaben der Herren Lenard und Klatt hergestellt, und zwar wurden die beiden (l. c., 1904) in Tab. I l mit Nr. 7 und in Tab. I m mit Nr. 1

1) l. c., Ann. d. Phys. 15. p. 636, 637. 1904.

2) E. L. Nichols u. F. Merritt, Phys. Rev. 30. p. 328—346. 1910; 32. p. 38—53. 1911. — Vgl. auch C. A. Pierce, Phys. Rev. 30. p. 663 bis 673. 1910. (Eine photographische Untersuchung des Spektrums von Sidotblende.)

3) l. c., Ann. d. Phys. 31. p. 652. 1910.

4) l. c., Phys. Rev. 32. p. 53. 1911.

5) l. c., Phys. Rev. 28. p. 355.

bezeichneten benutzt, deren Präparation l. c., p. 659 und 661 angegeben ist. Die Phosphoreszenz wurde mit einem kleinen rotierenden Phosphoroskop von Hrn. Lenard beobachtet, welches wie folgt eingerichtet war.¹⁾ In einem Messingzylinder (120 mm hoch, 24 mm Durchmesser) drehte sich ein Glasgefäß aus Ultraviolettglas. Der mittlere Teil des Gefäßes hat genaue zylindrische Form. In diesem Gefäße befand sich der Phosphor.

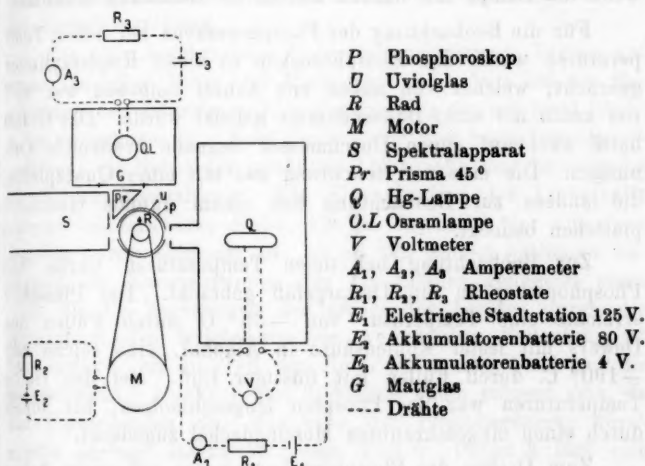


Fig. A.

Der äußere Durchmesser des Glasgefäßes hatte einen Durchmesser von 22 mm, so daß zwischen ihm und den sorgfältig geschwärzten Wänden des Messingzylinders nur ein schmaler Zwischenraum blieb. Zwei kreisrunde Öffnungen auf einem Durchmesser des Zylinders dienten zur Beleuchtung des Phosphors, bzw. zur Beobachtung der Phosphoreszenz. Der Radius der Öffnungen betrug 4 mm.

1) Dieses rotierende Phosphoroskop für beliebige Belichtungsart wurde bereits bei den Untersuchungen der Herren Lenard und Klatt benutzt (Ann. d. Phys. 15. p. 243. 1904), aber bisher nur in den Matematikai és Fizikai Lapok 10. p. 202. 1910 von Hrn. Klatt beschrieben; es bietet bei großer Einfachheit und kleinem Volumen spezielle Vorteile, die bei den gegenwärtigen Untersuchungen besonders zur Geltung kamen.

Zur Belichtung diente eine Heraeus'sche Quecksilberlampe, die von einer Akkumulatorenbatterie von 80 Volt gespeist wurde und in dem lichtdichten Gehäuse einer Dubosqueschen Laterne montiert war. Das Licht der Lampe tritt durch ein kleines Loch von 8 mm Durchmesser. Stromstärke und Klemmenspannung wurden in regelmäßigen Intervallen abgelesen und die Beobachtungen erst dann ausgeführt, wenn die Lampe mit nahezu konstanter Belastung brannte.

Für die Beobachtung der Phosphoreszenz bei hohen Temperaturen wurde das Phosphoroskop in einen Kupferzylinder gebracht, welcher von außen mit Asbest umgeben war und von unten mit einer Bunsenflamme geheizt wurde. Das Gefäß hatte zwei auf einem Durchmesser liegende kreisrunde Öffnungen. Die eine zur Belichtung war mit einer Quarzplatte, die andere zur Beobachtung mit einem dünnen Glimmerplättchen bedeckt.

Zur Beobachtung bei tiefen Temperaturen wurde das Phosphoroskop in ein Dewargefäß gebracht. Der Phosphor erreichte eine Temperatur von -55° C. durch Füllen des Dewars mit fester Kohlensäure in Alkohol, eine solche von -190° C. durch Füllen mit flüssiger Luft. Bei den tiefen Temperaturen war der Phosphor eingeschmolzen, bei hohen durch einen eingeschraubten Messingdeckel zugedeckt.

Zum Drehen des Phosphoroscops waren auf seiner Achse drei Räder angebracht von 30, 20 und 10 mm Durchmesser. Die Drehung des Phosphoroscops geschah zuerst mit Hilfe eines Uhrwerks, das schön konstant war, aber nicht stark genug, als durch die Temperaturschwankungen eine Verbiegung der einzelnen Teile des Phosphoroscops sich nicht vermeiden ließ. Deshalb wurde später ein Elektromotor mit schwerer Bleischeibe auf der Achse verwendet, der allerdings erst nach ziemlich langem Laufen konstante Umdrehungsgeschwindigkeit annahm. Diese wurde bei den Beobachtungen in regelmäßigen Intervallen geprüft.

Die Phosphoreszenzhelligkeit wurde mit einem König-Martensschen Spektralphotometer gemessen. Als Vergleichsquelle diente ein Osramlämpchen von 4 Volt. Das Lämpchen war in einem Kasten mit einer runden, mit Mattglas bedeckten

Öffnung
Phosphor
auf 0
der P
werde
tende
kurze
den I
die E
einer
urteil
sicht
zuhe
Form
spiel
Band
regul
sind,
Absch
und
Band
bei
relat
bei
das
Cha
Err
der
keit
d. W
stud
bis
gest
durc
stell
Hei

Öffnung montiert. Die Helligkeit dieses Glases wurde mit dem Phosphoreszenzlicht verglichen. Die Stromstärke wurde immer auf 0,95 Amp. gehalten. Nur bei Zimmertemperatur konnte der Photometerspalt unmittelbar vor dem Phosphor angebracht werden. In allen anderen Fällen wurde das Bild des leuchtenden Phosphors auf den Spalt mit Hilfe einer Linse mit kurzer Brennweite projiziert. Vergleichende Messungen über den Einfluß der Linse ergaben keinen merklichen Einfluß auf die Energieverteilung.

Die hier beschriebene Untersuchungsmethode beruht auf einer speziellen Form der Erregung, auf welche bei der Beurteilung der gefundenen Energieverteilung entsprechend Rücksicht zu nehmen ist. Zwei Punkte sind hier besonders hervorzuheben: die Natur der gewählten Lichtquelle und die zeitliche Form der Bestrahlung. Die Eigenschaften der Lichtquelle spielen insofern eine Rolle, als die Intensität der einzelnen Banden davon abhängig ist, ob an den Stellen optimaler Erregung die Emissionslinien des Hg-Lichtes genügend stark sind, ob die Begrenzung des erregenden Lichtes durch die Absorption des Uviolglases von wesentlicher Bedeutung ist und endlich, ob ein Teil der Hg-Linien auslöschend auf die Bande wirkt. Punkt 1 und 2 dürften kaum störend sein, da bei Dauerbanden das Maximum der Phosphoreszenz durch relativ geringe Intensität erregt wird.¹⁾ Punkt 3 läßt sich bei keiner Lichtquelle vermeiden, da die Auslöschung bis in das Erregungsgebiet, ja darüber hinaus geht.²⁾ Das zweite Charakteristikum unserer Erregung ist die zeitliche Form: die Erregung ist intermittierend und infolgedessen von der Wahl der Abklingungszeit, durch welche ja die Rotationsgeschwindigkeit bedingt wird, abhängig. Infolgedessen würden zwei Energie-

1) P. Lenard, Lichtsummen bei Phosphoren. Heidelberg Akad. d. Wiss. 1912. 5. Abh. p. 15. Bei Momentanbanden, welche wir hier nicht studiert haben, steigt die Intensität mit steigender erregender Intensität bis zu hohen Werten fortdauernd an, wie von Hrn. W. Hausser festgestellt wurde (Dissertation Heidelberg 1913). Diese Verhältnisse sind durch die von den Herren Lenard und Hausser eingeführten Vorstellun- gen übersichtlich geworden (Über Abklingen der Phosphoreszenz, Heidelberg Akad. d. Wiss. 1912. 12. Abh.).

2) l. c., Heidelberg Akad. d. Wiss. 1912, 5. Abh., p. 23.

kurven, welche z. B. 0,1 Sek. und 1 Min. nach der Belichtung aufgenommen sind, nicht unmittelbar vergleichbar sein. Dagegen ist — und das ist das Wichtige — nach allem bisher Bekannten anzunehmen, daß die Erregung einen Einfluß auf die charakteristische Energieverteilung einer einzelnen Bande ausübt. Für den Vergleich verschiedener Banden ist die Intermittenz der Erregung insofern ohne Bedeutung, als dieser Vergleich auch bei einfacherer Erregungsart nur qualitativ ausfallen kann, da ja jede Bande ihre besondere Abklingungsgeschwindigkeit hat, jeder Wechsel in der Zeit nach der Erregung also auch eine andere relative Intensität verschiedener Banden bedingt. Schließlich darf man nicht vergessen, daß die Intermittenz die einzige Erregungsform ist, welche eine spektralphotometrische Messung genügend kurze Zeit nach der Erregung ermöglicht und daß diese Erregungsform scharf definiert und beliebig reproduzierbar ist.

Endlich ist in bezug auf die Deutung der Beobachtungen noch insofern besondere Vorsicht am Platze, als es sich um okulare Photometrierung geringer Intensitäten handelt. Eine einfache Überlegung zeigt aber, daß die häufig entstehenden Fehlerquellen dieser Art hier in Fortfall kommen. Da nämlich stets nur gleiche Spektralfarben verglichen werden, so spielt das Purkinjesche Phänomen keine Rolle; die verschiedene Empfindlichkeit des Auges macht sich nur insofern geltend, als der prozentuale Fehler in den verschiedenen Gebieten des Spektrums verschieden werden kann. Bei den allerschwächsten Intensitäten wird infolge der Reizschwelle des Auges die Beobachtung unmöglich und die Kurve kann daher nur bis zu bestimmten Minimalintensitäten verfolgt werden; soweit dies aber möglich ist, sind die Resultate von prinzipiellen Fehlern frei.

3. Korrekturen und Fehlergrenzen.

Die Meßgenauigkeit des Spektrophotometers wurde an verschiedenen Stellen des Spektrums bei verschiedenen in Betracht kommenden Intensitäten geprüft und für die Beurteilung der Resultate herangezogen. Die Tab. I gibt ein Bild für die Meßgenauigkeit in verschiedenen Spektralgebieten.

0,4
0,43—0,4
0,46—0,4
0,49—0,4
0,52—0,4
0,

0,43—0,
0,46—0,
0,49—0,
0,52—0,
0

$\Delta J/J$
sieht,
Spek
sung

der
mehr
Que
stell
wur
des

Tabelle I.

CaBiNa. $t = 20^{\circ} \text{C.}$

λ	$\Delta\varphi$	$\frac{\Delta J}{J} \cdot 100$
0,42	1,40	5,3%
0,43—0,45	0,41	1,5
0,46—0,48	0,44	1,6
0,49—0,51	0,22	1,5
0,52—0,58	0,08	2,7
0,60	0,28	22

 $t = -190^{\circ} \text{C.}$

λ	$\Delta\varphi$	$\frac{\Delta J}{J} \cdot 100$
0,42	1,42	11%
0,43—0,45	0,33	3,0
0,46—0,48	0,30	3,3
0,49—0,50	0,17	24 ¹⁾
0,53—0,58	0,12	13
0,60	0,27	30

 $t = 300^{\circ} \text{C.}$

0,43—0,45	0,35	2,3%
0,46—0,48	0,18	0,9
0,49—0,51	0,16	1,5
0,52—0,58	0,06	1,9
0,60	0,20	18

 $t = 400^{\circ} \text{C.}$

0,46—0,48	0,35	23%
0,49—0,51	0,37	29
0,52—0,58	0,12	22
0,60	0,15	37

SrBiNa.

λ	$\Delta\varphi$	$\frac{\Delta J}{J} \cdot 100$
0,43—0,45	0,11	3,2%
0,46—0,48	0,28	1,4
0,49—0,51	0,32	2,2
0,52—0,56	0,11	3,0
0,58	0,10	9,0

λ ist die Wellenlänge, $\Delta\varphi$ der Fehler im Winkelmaß, $\Delta J/J \cdot 100$ der Fehler in Prozenten der Helligkeit. Wie man sieht, beträgt der Fehler 1,2—2,0%. Nur an den Grenzen des Spektrums und bei -190°C. ist er etwas größer. Die Messungen bei 400° sind aber ungenau.

Einen systematischen Fehler ergab die Versuchsanordnung, der sich indessen leicht ermitteln und eliminieren ließ. Durch mehrfache Reflexion an den Glaswänden kam das Licht der Quecksilberlampe von der Belichtungsstelle zur Beobachtungsstelle. Um dieses falsche Licht zu messen und zu eliminieren wurde die Spektrumhelligkeit gemessen, sowohl beim Drehen des Phosphoroskops als auch ohne Drehen in acht verschiedenen

1) Es kommt fast kein Licht.

Lagen (in einigen Fällen auch in vier). Das war deshalb notwendig, weil bei verschiedenen Lagen die Intensität des falschen Lichtes verschieden war. Dieses falsche Licht hatte nur bei $\lambda = 0,5421 \mu$ und $0,5595 \mu$ eine merkliche Intensität, an den Stellen also, die in der Nähe der stärksten Quecksilberlinien liegen. In allen anderen Fällen war die Menge des falschen Lichtes verschwindend klein.

Einen Fehler, der sich nicht ohne weiteres ermitteln läßt, brachte die Lichtschwäche der zu messenden Spektren dadurch, daß der Spalt 1 mm breit gemacht werden mußte. Die optische Anordnung des benutzten Spektralphotometers brachte es dabei mit sich, daß die rechnerische Reduktion auf unendlich schmalen Spalt sich wohl nur schwer (und auch unsicher) durchführen lassen würde. Es läßt sich aber leicht eine ungefähre Übersicht über die Größe der zu erwartenden Fehler durch eine einfache graphische Überlegung gewinnen, wobei es wesentlich ist, daß sich der Spalt nach beiden Seiten hin gleichmäßig öffnet. Die Abszisse eines Beobachtungspunktes der Kurve wird durch die der Mitte des Spaltes entsprechende Wellenlänge, die Ordinate durch die gemessene Intensität gegeben. Letztere liefert aber nur den Durchschnittswert des der ganzen Spaltbreite entsprechenden Kurvenstückes. Bei streng geradlinigem Verlauf fällt dieser mit dem wahren Wert zusammen; bei stetigem Anstieg oder Abstieg, soweit dieser bei der relativ geringen Spaltbreite als geradlinig zu betrachten ist, ist daher kein Fehler zu erwarten. Merkliche Abweichungen treten nur an den Stellen der Maxima und Minima auf, welche weniger scharf hervortreten müssen, als dem wahren Kurvenverlauf entspricht.¹⁾ Die spätere mathematische Trennung der Banden ermöglicht zum Teil diese Korrektur auf indirekte Weise, wie aus dem Folgenden zu ersehen sein wird.

4. Umwertung der Lichtintensitäten in relatives Energiemaß.

Das Spektralphotometer wurde mit Hg-Linien auf Wellenlängen geeicht. Um die Energieverteilung der Phosphoreszenzspektren zu erhalten, wurde die Osramlampe mit einer Hefner-

1) Die Kontrollmessungen bei verschiedenen Spaltbreiten (0,2 bis 1,0 mm) haben das bestätigt.

lampe verglichen, deren Energieverteilung aus den Untersuchungen von Hrn. Ångström bekannt ist.¹⁾ Dies geschah mit Hilfe des gleichen Spektralphotometers. Um ein möglichst gleichmäßiges Gesichtsfeld von geeigneter Intensität zu bekommen, wurde zwischen den Spalt des Spektralphotometers und die Hefnerlampe ein gutes Mattglas gebracht. Die Durchsichtigkeit des Mattglases für verschiedene λ wurde so bestimmt: vor die beiden Spalte des Spektralphotometers wurde der Kasten mit der Osramlampe gestellt und das Verhältnis der Helligkeiten der beiden Spalte des Spektralphotometers bestimmt, einmal ohne Mattglas, das andere Mal, nachdem vor den einen Spalt das Mattglas vorgeschoben wurde. So konnte für das ganze Spektrum die betreffenden Verhältniszahlen ermittelt und nach graphischer Ausgleichung für die spätere Tabelle verwertet werden.

Tabelle II.

λ	D	E	$F = D \cdot E$	H	H_1
0,4215	1,008	0,10	0,101	0,264	0,26
0,4278	0,992	0,12	0,119	0,309	0,31
0,4348	0,990	0,15	0,148	0,382	0,38
0,4437	1,004	0,19	0,191	0,487	0,49
0,4525	0,984	0,25	0,246	0,618	0,61
0,4617	1,007	0,32	0,322	0,802	0,78
0,4705	0,990	0,40	0,396	0,985	0,98
0,4790	0,975	0,49	0,477	1,190	1,19
0,4888	0,951	0,62	0,589	1,483	1,48
0,4995	0,938	0,77	0,722	1,827	1,82
0,5137	0,905	1,05	0,950	2,402	2,35
0,5270	0,870	1,35	1,17	2,956	2,96
0,5421	0,843	1,76	1,48	3,726	3,71
0,5595	0,813	2,35	1,91	4,785	4,78
0,5790	0,781	3,19	2,49	6,195	6,18
0,6010	0,732	4,33	3,17	7,790	7,62
0,6275	0,695	6,08	4,23	10,11	10,1
0,6570	0,653	8,71	5,69	13,08	13,0
0,6910	0,612	11,8	7,22	15,26	15,3

Jetzt konnte die Helligkeit des einen Mattglases, das von der Osramlampe beleuchtet war, verglichen werden mit dem

1) Phys. Zeitschr. 1904, p. 456.

anderen, das von der Hefnerlampe bestrahlt wurde. Mit der bekannten Durchlässigkeit des Mattglases und der durch Ångström bekannten Energieverteilung der Hefnerlampe konnte die relative Energieverteilung der Vergleichsquelle für alle λ bestimmt werden. Die Zahlen wurden noch graphisch ausgeglichen und für die folgenden Berechnungen zugrunde gelegt.

Tab. II gibt das Resultat dieser Versuche. Es bedeutet D das Verhältnis der Helligkeit der Osramlampe zu der der Hefnerlampe bei gegebener Wellenlänge, E die Energieverteilung der Hefnerlampe in Kalorien nach Ångström, $F = D \cdot E$, $H = F/C$, wobei die Durchlässigkeit C des Mattglases aus den obigen Messungen entnommen ist, H_1 dieselben Zahlen graphisch ausgeglichen und abgerundet, welche für die folgenden Berechnungen zugrunde gelegt sind.

Die Tab. III gibt mittlere Ablesungsfehler bei diesen Vergleichsbeobachtungen an.

Tabelle III.

λ	$\Delta \varphi$	$\frac{\Delta J}{J} \cdot 100$
0,63—0,58	0,27°	1,02
0,56—0,50	0,34	1,27
0,49—0,45	0,41	1,46
0,44—0,42	0,66	2,32.

$\Delta \varphi$ ist der mittlere Fehler in Winkelmaß, $\Delta J/J \cdot 100$ der mittlere Fehler in Prozenten der Helligkeit. Aus einer Reihe von Kontrollablesungen bei $\lambda = 0,5270$, welche in gleichen Zeitintervallen gemacht wurden, ergibt sich die mittlere Differenz der Ablesungswinkel vom Mittel zu $0,38^\circ$ und $\Delta J/J \cdot 100 = 1,37 \%$.

5. CaBiNa-Banden.

Wenn man zwei Versuche für denselben Phosphor untereinander vergleicht bei derselben Temperatur und derselben Rotationsgeschwindigkeit, so muß das Gesetz der Energieverteilung im Spektrum unverändert bleiben; die absolute Größe aber der Helligkeiten kann in weiten Grenzen variieren, die von geringen Verschiebungen in der Versuchsanordnung herühren. Deshalb muß man zum Vergleich verschiedener Beobachtungen diese aufeinander zurückführen. Dies gelang durch

Beobachtung bei verschiedenen Temperaturen bei 3 oder 4 Wellenlängen bei unveränderter Anordnung. So konnte der Anschluß von Beobachtungen, die zu verschiedenen Zeiten gemacht waren, hergestellt werden. Nur bei -190°C . konnten diese Vergleichsbeobachtungen nicht angestellt werden. Bei allen Versuchen kam der Phosphor zur Beobachtung nach 1,0 Sek. nach der Belichtung, soweit es nicht anders angegeben ist.

Im Folgenden soll an einem Beispiel CaBi bei Zimmer-temperatur gezeigt werden, wie die Beobachtung erfolgte.

Tabelle IV.

CaBiNa bei $t = 25^{\circ}\text{C}$.

λ	J	$J_a^{\text{ber.}}$	$J_1 = J - J_a^{\text{ber.}}$	$J_{\beta}^{\text{ber.}}$	$J_1 = J_1 - J_1^{\text{ber.}}$	$J_{\beta_1}^{\text{ber.}}$
0,4215	0,196	0,212				
0,4278	0,396	0,372				
0,4348	0,687	0,649				
0,4437	1,099	1,045				
0,4484	1,239	1,239				
0,4525	1,299	1,355				
0,4617	1,339	1,400				
0,4705	1,213	1,150	0,063	0,064		
0,4790	0,917	0,778	0,139	0,137		
0,4888	0,659	0,384	0,275	0,254		
0,4995	0,454	0,132	0,322	0,344		
0,5187	0,327	0,019	0,308	0,296		
0,5270	0,258		0,258	0,145	0,113	0,065
0,5421	0,174		0,174	0,083	0,141	0,143
0,5595	0,214		0,214		0,214	0,240
0,5790	0,240		0,240		0,240	0,245
0,6010	0,091		0,091		0,091	0,126

Hierzu vgl. auch Fig. 1.

In dieser Tabelle bedeutet J die Energie für die betreffende Wellenlänge in willkürlichem Maße. Betrachten wir die durch die Beobachtungspunkte gelegte, ausgezogene Kurve. Fig. 1, die graphisch die Zahlen der Kolonne 2 wiedergibt, so sehen wir, daß sie nicht symmetrisch in bezug auf ihr Maximum ist. Die linke Seite nach kürzeren Wellen zeigt eine sehr einfache Form, die rechte ist weniger steil und für große λ kompliziert. Dies

läßt vermuten, daß der linke Teil der Kurve die Energieverteilung einer Bande darstellt (und zwar der blauen α -Bande nach Hrn. Lenard¹⁾), die rechte Seite aber durch Superposition einiger Banden entstanden ist.²⁾ Auf Vorschlag von Hrn. Lenard

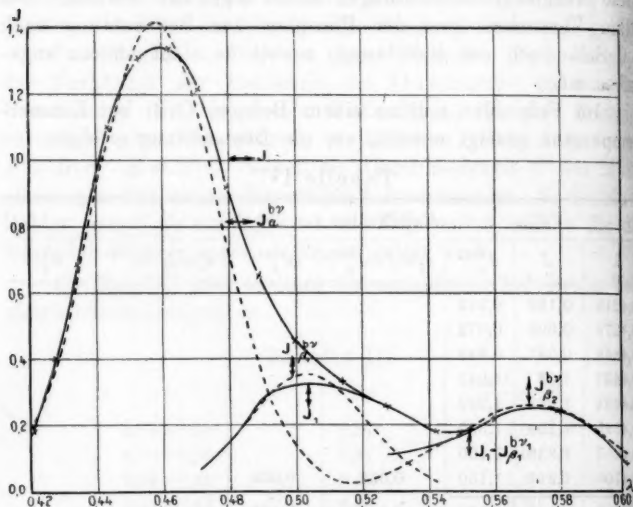


Fig. 1. CaBiNa. $t = 25^\circ$.

habe ich die mathematische Zerlegung dieser Kurve auf die einzelnen Banden vorgenommen mit der Annahme, daß die Energieverteilung für die einzelnen Banden durch die Wahrscheinlichkeitsformel ausdrückbar ist: $J_\lambda = A e^{-a(\lambda - \lambda_m)^2}$, wobei zu bedeuten hätten A die Intensität am Maximum, a ein Koeffizient, der maßgebend wäre für die Verbreiterung, λ_m die Wellenlänge des Maximums und λ die Wellenlänge der betrachteten Stelle. Auf Grund der ersten 8 Zahlen der zweiten Kolonne habe ich nach der Methode der kleinsten Quadrate die Koeffizienten für den ersten Streifen berechnet. Die nach

1) Vgl. P. Lenard 1909, l. c., wo die α_1 -, α_2 -, α_3 -Banden von 1904 in einer Bande α zusammengezogen sind.

2) Es ergibt sich dies auch bereits aus den von Hrn. Lenard beschriebenen Eigenschaften, wie Temperatur, Zusatz usw.

dieser Formel gerechneten Zahlen sind in der dritten Kolonne der Tabelle $J_a^{\text{ber.}}$ angeführt. Wie man sieht, stimmen sie mit der Beobachtung (wie es bei der dichten Lage der Ausgangspunkte sein mußte) für die kurzwellige Seite der Bande. Durch Subtraktion von $J_a^{\text{ber.}}$ von J erhält man die Energieverteilung für den Rest J . Aus der Figur ersieht man, daß auch diese wieder aus zwei Banden zusammengesetzt sein muß. Aus den ersten 5 Zahlen der vierten Kolonne sind die Koeffizienten für die zweite (grüne β) Bande ausgerechnet. In der fünften Kolonne sind die Zahlen ($J_\beta^{\text{ber.}}$) angeführt, die nach dieser Formel berechnet sind. Sie stimmen auch genügend mit den Beobachtungen überein. Die sechste Kolonne enthält die Zahlen für die dritte Bande (β_1), erhalten durch Subtraktion der $J_1^{\text{ber.}}$ von J , und die siebente ($J_{\beta_1}^{\text{ber.}}$) die Energieverteilung der dritten Bande nach der Formel berechnet.

Die Formeln selbst lauten dann wie folgt:

$$(A) \quad \begin{cases} J = 1,424 e - 1408 (0,4588 - \lambda)^2, \\ J_1 = 0,352 e - 1578 (0,5083 - \lambda)^2, \\ J_2 = 0,260 e - 750 (0,570 - \lambda)^2. \end{cases}$$

Die Kurven, die nach den Formeln ausgerechnet sind, sind in der Figur punktiert gezeichnet. Man sieht, daß die Kurven sich sehr gut mit den Beobachtungen decken. Nur an der Stelle der Maxima treten Abweichungen auf. Aber diese sind auch zu erwarten, und zwar in gleichem Sinne durch die Wirkung des breiten Spalts; dies war auch gemeint, als oben gesagt wurde, die mathematische Behandlung der Kurve gäbe die Möglichkeit, die Spaltreduktion auf indirektem Wege auszuführen.¹⁾

Eine derartige Untersuchung, wie sie hier ausführlich für

1) Als Abszissen der Kurven sind hier im unmittelbaren Anschluß an die Messungen stets nur die Wellenlängen benutzt worden. Setzt man an ihre Stelle die Schwingungszahlen, so erhalten die Kurven eine andere nach Violett zu mehr auseinandergezogene Form. Auch für diese Kurven läßt sich der Wahrscheinlichkeitsansatz und die Trennung in einzelne Banden mit gleich gutem Erfolge wie oben durchführen. Die Entscheidung, ob die Wahrscheinlichkeitskurve für die nach Wellenlängen oder für die nach Schwingungszahlen geordnete Bande bessere Übereinstimmung erzielt, geht über die Genauigkeit unserer Versuchsergebnisse hinaus.

Zimmertemperatur beschrieben ist, wurde in weitem Bereich für viele Temperaturen angestellt. Für $t = 225^\circ$ sind J -Kurven der α -Bande ebenso ausgerechnet, wie für Zimmertemperatur die β - und β_1 -Banden aber durch sukzessives Ausprobieren, denn die Banden β und α_1 sind bei 225° so nahe beieinander, daß sie analytisch schwer zu trennen sind.

Die Umrechnung auf gleichen Intensitätsmaßstab (als Einheit wurde die Zimmertemperraturaufstellung benutzt) für die höheren Temperaturen war leicht, da dabei keine Fehlerquelle auftritt.

Die Reduktion der Beobachtungen bei -55° war etwas komplizierter und wurde so ausgeführt, daß die Anordnung für die tiefe Temperatur, also das Phosphoroskop im durchsichtigen Dewargefäß mit Kohlensäure-Alkoholmischung auch für Zimmertemperatur benutzt wurde. Wahrscheinlich aber wegen des im Alkohol enthaltenen Wassers war er bei -55° weniger durchsichtig, als bei Zimmertemperatur. Deswegen wurden Vergleichsmessungen der Durchsichtigkeit des Alkohols bei -55° C. (A) und bei Zimmertemperatur (B) gemacht. Das Verhältnis der Größen: B/A ändert sich etwas mit der Wellenlänge, wie es aus Tab. V zu ersehen ist.

Tabelle V.

λ in μ	B/A
0,4246	1,17
0,4525	1,13
0,4790	1,12
0,4995	1,11
0,5137	1,10
0,5595	1,05

Mittel: 1.11

Für die Beobachtung bei -190° konnte die Messung, die den Anschluß ermöglicht, nicht gemacht werden; doch müßten die J wohl etwa 2,0—2,5 mal vergrößert werden um vergleichbar zu werden. Das Phosphoroskop war im Dewargefäß exzentrisch aufgestellt, möglichst nahe dem Spektroskop, sonst hätte die blaue Farbe der flüssigen Luft die Energieverteilung erheblich beeinträchtigen können. Bei dieser Beobachtung zeigte sich auch die rote Bande so intensiv, daß sie wenigstens einigermaßen gemessen werden konnte.

Um nicht weitläufig zu sein, und doch eine leichte Übersicht und Kritik und auch eine anderweitige Benutzung des Beobachtungs- und Zahlenmaterials zu ermöglichen, möge folgendes angegeben werden.

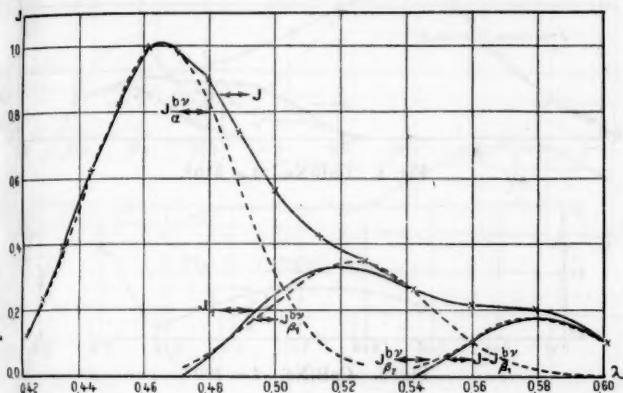


Fig. 2. CaBiNa. $t = 140^\circ$.

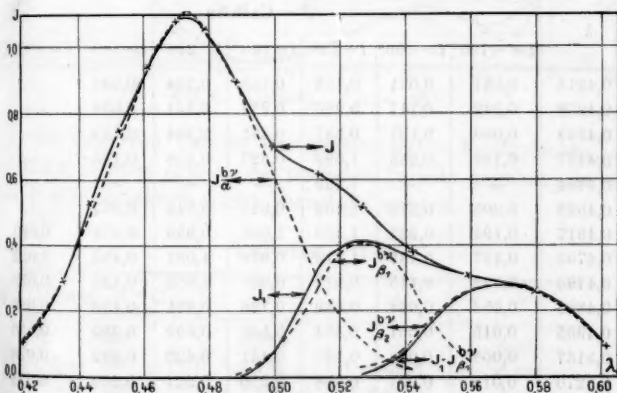


Fig. 3. CaBiNa. $t = 225^\circ$.

Zuerst die Tab. VI, welche die verschiedenen Temperaturen (t) und Wellenlängen (λ) direkt beobachteten Intensitäten (J) in willkürlichem Energiemaß darstellt. Dann die Kurven,

ohne Reduktion auf gleichem Intensitätsmaßstab, so wie beobachtet und berechnet wurden. Schließlich in Tab. VII

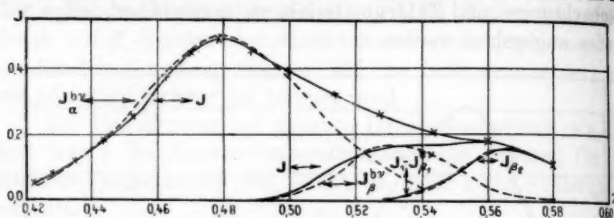
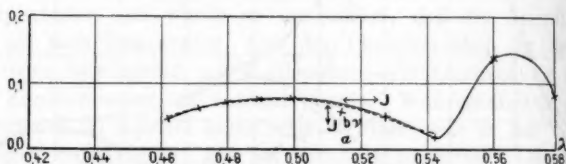
Fig. 4. CaBiNa. $t = 310^\circ$.Fig. 5. CaBiNa. $t = 400^\circ$.

Tabelle VI.

λ	$J = \text{CaBiNa}$						
	$t = -190^\circ$	$t = -55^\circ$	$t = 25^\circ$	$t = 145^\circ$	$t = 225^\circ$	$t = 310^\circ$	$t = 400^\circ$
0,4215	0,061	0,071	0,196	0,126	0,104	0,049	—
0,4278	0,042	0,117	0,396	0,237	0,161	0,076	—
0,4348	0,069	0,197	0,687	0,381	0,294	0,119	—
0,4437	0,146	0,256	1,099	0,627	0,536	0,186	—
0,4484	—	—	1,239	—	—	—	—
0,4525	0,200	0,273	1,299	0,821	0,744	0,257	—
0,4617	0,193	0,237	1,339	1,001	0,939	0,376	0,023
0,4705	0,157	0,189	1,213	0,976	1,081	0,452	0,028
0,4790	0,093	0,115	0,917	0,901	1,053	0,495	0,033
0,4888	0,052	0,064	0,659	0,736	0,891	0,453	0,035
0,4995	0,015	0,031	0,454	0,562	0,699	0,390	0,036
0,5137	0,006	0,033	0,327	0,421	0,620	0,322	0,028
0,5270	0,015	0,037	0,258	0,350	0,521	0,259	0,024
0,5421	0,052	0,088	0,174	0,256	0,388	0,201	0,008
0,5595	0,087	0,111	0,214	0,210	0,308	0,180	0,006
0,5790	0,062	0,132	0,240	0,202	0,265	0,111	0,043
0,6010	0,130	0,074	0,091	0,102	0,091	—	0,053
0,6275	0,141	—	—	—	—	—	—

Dazu Figg. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.

unreduzierten und in Tab. VIII auf gleichen Intensitätsmaßstab reduzierten Koeffizienten der Wahrscheinlichkeitsformeln nach der p. 1332 u. 1333 angegebenen Methode.

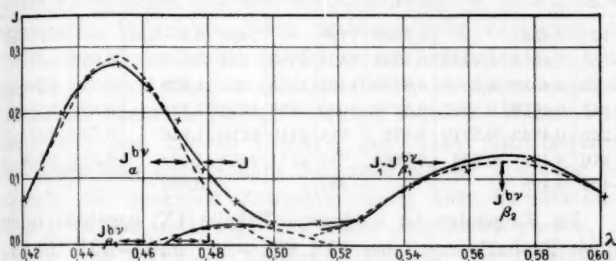


Fig. 6. CaBiNa. $t = -55^{\circ}$.

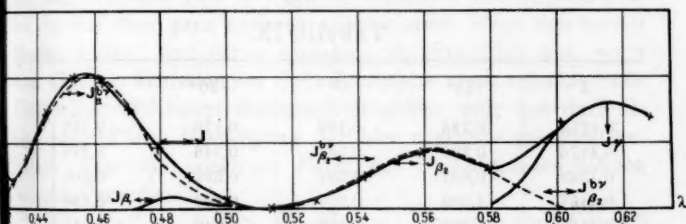


Fig. 7. CaBiNa. $t = -193^{\circ}$.

Es folgt die Tabelle der unreduzierten Koeffizienten, A . λ_m und α werden erst in der nächsten Tabelle gegeben, da sie durch die Reduktion nicht beeinflusst werden.

Tabelle VII.

Temp. in $^{\circ}$ C.	α	β	β_1
- 193	0,203	—	0,09
- 55	0,286	0,0315	0,125
- 25	1,424	0,352	0,260
- 145	1,010	0,353	0,179
- 225	1,108	0,412	0,293
- 311	0,490	0,164	0,162
- 400	—	—	—

und endlich die Tabelle der reduzierten Koeffizienten.

Tabelle VIII.

Temp. in ° C.	λ_m			α			A		
	α	β	β_1	α	β	β_1	α	β	β_1
-193	0,4581	—	0,5608	1780	—	1408	(0,4-0,5)	—	(0,2-0,3) ¹⁾
-55	0,4513	0,4893	0,5708	1524	2380	532	0,727	0,080	0,318
+25	0,4583	0,5033	0,5700	1403	1578	750	1,424	0,352	0,260
+145	0,4658	0,5227	0,5796	1030	863	1270	1,999	0,695	0,353
+225	0,4743	0,5279	0,570	851	2110	1210	1,940	0,720	0,514
+310	0,486	0,533	0,5665	725	2171	2432	1,058	0,354	0,350
+400	0,495	—	—	498	—	—	0,080	—	—

Im Folgenden ist noch eine Tabelle (IX) gegeben, in der einige Beobachtungen bei 25°, 0°, -30° und -55°, die zum Teil für die Kurven nicht benutzt sind, zusammengestellt werden. Die Zahlen sind im obigen Sinne reduziert.

Tabelle IX.

λ	25°	0°	-30°	-55°
0,4215	0,196	0,180	0,176	0,180
0,4278	0,396	0,347	0,346	0,299
0,4348	0,687	0,594	0,597	0,500
0,4437	1,099	0,909	0,800	0,640
0,4525	1,299	1,005	0,840	0,692
0,4617	1,399	1,001	0,796	0,603
0,4705	1,213	0,865	0,683	0,480
0,4790	0,917	0,638	0,532	0,292
0,4888	0,659	0,454	0,358	0,162
0,4995	0,454	0,294	0,240	0,079
0,5137	0,327	0,238	0,153	0,083
0,5270	0,258	0,095	0,081	0,094
0,5421	0,174	0,124	0,265	0,223
0,5595	0,214	0,206	0,325	0,282
0,5790	0,240	0,115	0,211	0,336

Aus der Tabelle ist zu ersehen, wie wenig sich mit der Temperaturerniedrigung die Intensität ändert für $\alpha = 0,42-0,44$ wegen der Verschiebung des Maximums der β -Banden nach dem Violett. Die Helligkeit der β_1 -Bande ändert sich auch wenig, sie steigt aber vielleicht doch nur scheinbar wegen der

1) Reduktion nur geschätzt.

größeren Durchlässigkeit des Alkohols bei tiefen Temperaturen. Eine starke Intensitätsabnahme zeigt β zwischen -30° und -55° C.

Wir vergleichen nun unsere nach den oben (p. 1332 u. 1333) angegebenen Prinzipien durch mathematische Zerlegung an CaBiNa erhaltenen Banden mit den bereits bekannten CaBi-Banden. Es ist dabei daran zu erinnern, daß wir uns hier ausschließlich auf die spektrale Energieverteilung stützen. Während die bisher von den Herren Lenard und Klatt durchgeführte Bandentrennung auch andere Merkmale für die Trennung benutzte¹⁾, die spektrale Energieverteilung aber hauptsächlich dadurch in Betracht zog, daß Fälle ausgesucht wurden, in welchen eine möglichst deutliche Trennung der Banden im Spektrum für das Auge unmittelbar ersichtlich wurde. Daß wir hier, wie das Tab. X zeigt, zu denselben Banden gelangen, welche auf dem ganz anderen allgemeineren Wege sich bereits gezeigt hatten, und deren Annahme unvermeidlich war, wenn man über die Emission der CaBi-Phosphore unter verschiedenen Umständen überhaupt Rechenschaft geben will, das darf als eine vortreffliche Bestätigung der hier zugrunde gelegten Annahme über die spektrale Form der Phosphoreszenzbanden aufgefaßt werden.

Für CaBiNa haben die Herren Lenard und Klatt²⁾ folgende Banden beobachtet: im Jahre 1904 drei Banden im Blau, α_1 , α_2 und α_3 , welche später (1910), da sie dieselbe Erregungsverteilung zeigten, als eine und dieselbe mit der Temperatur etwas wandernde α -Bande aufzufassen waren; ferner eine grüne Hitzebande β und eine rote Kältebande γ , wozu 1909 noch eine grüne bei -255° beobachtete Kältebande kam³⁾, die bereits 1904 bei -180° andeutungsweise gesehen

1) Die dort zugrunde gelegte Definition einer Phosphoreszenzbande ist die folgende: „Sie ist ein Komplex emittierter Wellenlängen, welche gemeinsame Eigenschaften besitzt in bezug auf Temperatur, Erregbarkeit durch bestimmte Lichtwellenlängen und Schnelligkeit des An- und Abklingens, sowie auch in bezug auf das Erscheinen oder Nichterscheinen mit gewissen Zusätzen.“ (Ann. d. Phys. 31. p. 654. 1910; 25. p. 247. 1904.)

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 635. 1904; 31. p. 661. 1910.

3) P. Lenard, H. Kamerlingh Onnes u. W. E. Pauli, Leidener Comm. No. III. p. 9.

wurde¹⁾ und keinen Namen erhielt. Zu diesen sichtbaren Banden des CaBi fügte Hr. Pauli 1911 noch eine ultraviolette Bande ν hinzu.

Man sieht aus der folgenden Zusammenstellung Tab. X, daß die Zusammensetzung des sichtbaren Spektrums von CaBi aus vier Banden der betreffenden Farbe sich vollkommen bestätigt.²⁾ Namentlich hat sich die Zusammenfassung der blauen

Tabelle X.³⁾

		Rot	Gelbgrün	Grün	Blauviolett			Ultra-
		γ	β_1	β	α_1	α_2	α_3	violett ν
Lenard u. Klatt	1904	$\lambda = 0,595$	andeu- tungs- weise bei -180°	$\lambda = 0,522$	$\lambda = 0,470$	$\lambda = 0,454$	$\lambda = 0,443$	—
Lenard	1910	—	—	$\lambda = 0,520$	α $\lambda = 0,445$			—
Lenard, Kamer- lingh Onnes, Pauli	1909	—	zwischen γ und β bei -255°	—	—			—
Pauli	1911	—	—	—	—			$\lambda = 0,38$
Boris- sow	1912	bei -190°	$\lambda = 0,570$	$\lambda = 0,503$ $t = 25^\circ$ $\lambda = 0,528$ $t = 225^\circ$	α $\lambda = 0,474$ $t = 225^\circ$ $\lambda = 0,458$ $t = -190^\circ$ $t = +25^\circ$ $\lambda = 0,451$ $t = -55^\circ$			

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 436. 1904 und Taf. I, Spektrum Nr. 82.

2) Die ultraviolette Bande ν fällt für unsere Beobachtungen außer Betracht.

3) Was die Wellenlängenangaben anlangt, so ist an die spektrale Verschieblichkeit der Banden (je nach der Dielektrizitätskonstante des Füllmaterials) zu erinnern. Die von den Herren Lenard und Klatt 1904 gemessenen Wellenlängen beziehen sich auf dort angegebene Spezialfälle; die Angaben von 1910 sind mittlere Lagen der unter verschiedenen

Emission in die eine Bande (α) auch hier ergeben. Was das Grün anlangt, finden sich ebenfalls zwei Banden, die Bande β und eine gegen Gelb zu liegende Bande, welcher wir jetzt den Namen β_1 geben; neu ist hierbei die Feststellung, daß diese Bande β_1 nicht nur in tiefer Kälte, sondern bei allen Temperaturen eine Rolle spielt, was in den früheren Beobachtungen nicht zum Ausdruck kam.¹⁾ Die rote Bande γ habe ich ebenfalls gut beobachtet, wegen Lichtschwäche aber konnte ich sie nicht gut messen. In der Tab. X sind alle diese Beobachtungen zusammengestellt.

6. SrBiNa-Banden.

Ganz analog wie CaBiNa wurde auch SrBiNa untersucht. Alle SrBi-Versuche sind 0,42 Sek. nach Belichtung ausgeführt.

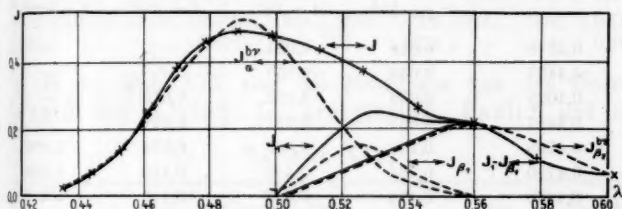


Fig. 8. SrBiNa. $t = 18^\circ$.

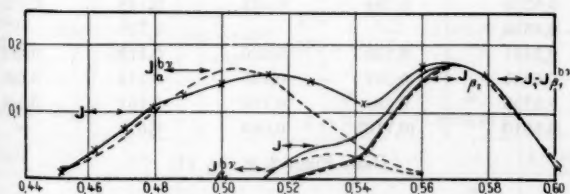


Fig. 9. SrBiNa. $t = 250^\circ$.

Verhältnissen beobachteten Banden; unsere Angaben (letzte Zeile der Tabelle) sind an einem speziellen, wohldefinierten Phosphor bei den angegebenen Temperaturen erhalten.

1) Es ist zu bemerken, daß die Herren Lenard und Klatt 1904 stets mit Filterultraviolett erregt hatten, und daß dieses ziemlich eng begrenzte Spektralgebiet bereits dortselbst für die Erregung mancher Banden sich als nicht günstig gezeigt hatte.

Es folgt auch hier zuerst die Tab. XI der direkt beobachteten Intensitäten und dann die Tabellen der unreduzierten (XII) und reduzierten (XIII) Koeffizienten.

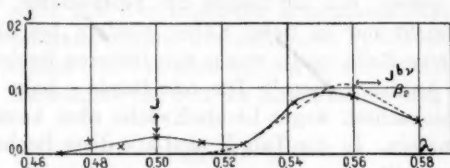


Fig. 10. SrBiNa. $t = 340^\circ$.

Tabelle XI.

λ	$J = \text{SrBiNa}$			
	$t = -55^\circ$	$t = 18^\circ$	$t = 250^\circ$	$t = 340^\circ \text{ C.}$
0,4348	0,019	0,024	—	—
0,4437	0,030	0,059	—	—
0,4025	0,039	0,132	0,013	—
0,4617	0,098	0,251	0,041	—
0,4705	0,151	0,388	0,074	0,005
0,4790	0,164	0,446	0,110	0,023
0,4888	0,174	0,493	0,126	0,015
0,4995	0,162	0,480	0,146	0,026
0,5137	0,130	0,435	0,158	0,017
0,5270	0,104	0,373	0,148	0,015
0,5350	—	—	0,128	—
0,5421	0,150	0,260	0,113	0,081
0,5595	0,207	0,225	0,172	0,090
0,5790	0,154	0,108	0,161	0,049
0,6010	(0,116)	0,066	0,015	—

Dazu Figg. 8, 9, 10, 11.

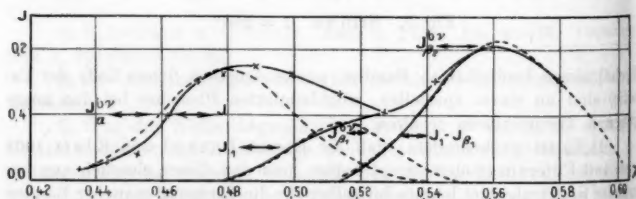


Fig. 11. SrBiNa. $t = -55^\circ$.

Tabelle XII.

Die Tabelle der unreduzierten Koeffizienten A.

Temp. in ° C.	α	β	β_1
-55	0,170	0,092	0,216
+18	0,525	0,151	0,207
+250	0,167	0,088	0,175
+340	—	—	0,106

Tabelle XIII.

Die Tabelle der reduzierten Koeffizienten.

Temp. in ° C.	λ_m			α			A		
	α	β	β_1	α	β	β_1	α	β	β_1
-55	0,480	0,5141	0,5625	1185	2455	1249	0,292	0,125	0,294
+18	0,4897	0,5255	0,5603	1018	3108	701	0,525	0,150	0,207
+250	0,5035	0,5340	0,5700	884	2200	1800	(0,2	0,05	(0,2) ¹⁾
+340	—	—	0,5585	—	—	1870	—	—	0,212

In der Tab. XIV sind die Messungen von den Herren Lenard und Klatt²⁾, Lenard (1910)³⁾, Pauli⁴⁾ und die

Tabelle XIV.

		Rot γ	Gelbgrün β_1	Grün β	α_2	Blau α_1	Ultraviolett ν
Lenard u. Klatt	1904	$\lambda =$ 0,63 μ	bemerkt bei -100° 460	$\lambda =$ 0,585 μ	$\lambda =$ 0,52 μ	$\lambda = 0,47 \mu$	—
Lenard	1910	—	—	β $\lambda = 0,55 \mu$	α $\lambda = 0,47 \mu$	—	—
Pauli	1911	—	—	—	—	$\lambda = 0,395 \mu$	—
Boris- sow	1912	—	$\lambda = 0,56 \mu$	β $\lambda = 0,514 \mu$ $t = -55^\circ$ $\lambda = 0,584 \mu$ $t = 250^\circ$	α $\lambda = 0,48 \mu$ $t = -55^\circ$ $\lambda = 0,504 \mu$ $t = 250^\circ$	—	—

1) Reduktion geschätzt.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 635. 1904.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. p. 661. 1910.

4) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. p. 750. 1911.

meinigen zusammengestellt. Die Verhältnisse sind vollkommen analog denjenigen bei CaBi.

7. Temperatureigenschaften der Banden.

Betrachten wir die Tab. VII, VIII, XII, XIII, XIV und die Figuren, so sehen wir, daß alle in unseren Beobachtungen enthaltenen Eigenschaften dieser drei Banden von CaBi und SrBi einander analog sind. Diese Eigenschaften, nämlich Intensität, Breite und spektrale Lage sind durch die Koeffizienten A , a und λ_m charakterisiert; wir betrachten sie der Reihe nach.

1. Intensität 0,1 Sek. nach Schluß der intermittierenden Erregung.

Die Intensität von Ca-Bi- α hat ein Maximum bei 145° und für β - und β_1 -Banden bei 225° C., da die Intensitätskoeffizienten A bei diesen Temperaturen entsprechend größer sind, als bei allen anderen. Für α - und β -Banden von SrBi haben die Koeffizienten A Maxima bei $+18^\circ$ und für die α_1 -Bande bei -55° , also bei tieferen Temperaturen, als für CaBi¹⁾. Die Koeffizienten A der β_1 -Bande für die beiden Phosphore ändern sich mit der Temperatur wenig. Diese Bande tritt bei allen Temperaturen von $+300^\circ$ bis -190° mit fast unveränderter Intensität auf, während sie, wie oben erwähnt, bisher nur in der Kälte (bei -255° und -180°) im Nachleuchten beobachtet wurde. Bei noch tieferen Temperaturen ist auch diese Bande, wie die anderen nur momentan.²⁾

2. Breite der Banden von CaBi und SrBi.

Für die beiden Phosphore werden die Breitenkoeffizienten a der α -Banden immer kleiner, wenn die Temperatur steigt, und können als lineare Funktion der Temperatur dargestellt werden.

1) Es ist dies in Übereinstimmung mit dem allgemeinen aus der Tab. III bei P. Lenard u. V. Klatt (1904) hervorgehenden Resultat, daß die Temperaturzustände von Ca zu Sr und Ba mehr nach der Tiefe gehen.

2) Leiden Comm. I. c. P. B. In der Kälte sondern sich die Banden von selber mehr, da sie schmaler werden, außerdem treten da die anderen Banden mehr zurück, daher die Bande β_1 in der Kälte in der Tat besser hervortreten mußte, wie es auch der Fall war.

Für CaBi $a = 1360 - 2,3 t$,
 „ SrBi $a = 1120 - 0,95 t$.

Also für die beiden Phosphore sind die α -Banden bei höheren Temperaturen immer breiter.¹⁾ Für die β - und β_1 -Banden sind die Verhältnisse komplizierter. Die Koeffizienten a der α_1 -Banden zeigen ein Minimum bei -55°C . für CaBi und bei $+18^\circ \text{C}$. für SrBi. Die CaBi- β -Bande hat auch ein Minimum bei 145°C . Die Koeffizienten a von β - und β_1 -Banden lassen sich aber nicht so genau berechnen, wie die Koeffizienten der α -Banden.

3. Spektrale Verschiebung der Emissionsmaxima der CaBi- und SrBi-Banden.

Für die beiden Phosphore steigt λ_m der α - und β -Banden regelmäßig mit der Temperatur und kann zwischen -55° und 250°C . für SrBi als eine lineare Funktion der Temperatur dargestellt werden (vgl. Fig. 12).

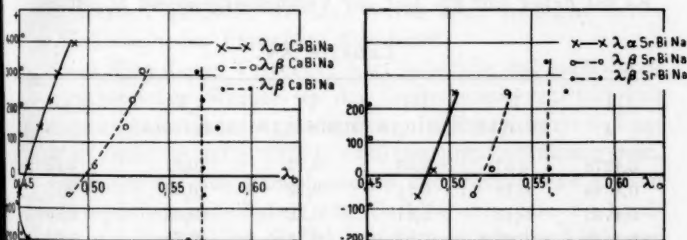


Fig. 12.

$$(B) \quad \begin{cases} \text{Für } \alpha\text{-CaBi } \lambda_m = 0,4556 + 0,000079 t \\ \text{„ } \beta\text{-CaBi } \lambda_m = 0,5000 + 0,000105 t \\ \text{„ } \alpha\text{-SrBi } \lambda_m = 0,4855 + 0,000082 t \\ \text{„ } \beta\text{-SrBi } \lambda_m = 0,520 + 0,000082 t \end{cases}$$

Bei niedrigeren Temperaturen (von -55° bis -190°) biegt die Kurve, welche λ_m von CaBi- α darstellt, in der Weise um, daß bei $-190^\circ \lambda_m$ größer ist, als bei -55° (Fig. 12).

1) Dies entspricht dem für eine große Zahl von Banden bereits bekannten Resultat; l. c. Ann. d. Phys. 15. p. 455. 1904; Leid. Comm. No. III. p. 21.

Das ist auch von den Herren Lenard und Klatt (1904) beobachtet (l. c. vgl. die Kurven).

Die β_1 -Bande, sowohl für CaBiNa, als für SrBiNa zeigt keine Änderung mit der Temperatur. Es ist merkwürdig, daß die Koeffizienten A und λ_m der α_1 -Bande sich so wenig mit der Temperatur ändern.

8. Über Abklingen der Phosphoreszenz.

Über Abklingen langdauernder Phosphoreszenz ist eine Arbeit von den Herren P. Lenard und W. Hausser im Jahre 1912 veröffentlicht.¹⁾

Es sind aber keine quantitativen Untersuchungen des Abklingens der *spektralen Verteilung* einer langdauernden Phosphoreszenzbande veröffentlicht. Bei kurzer Abklingungszeit ist die Beobachtung wegen des schnellen Intensitätsabfalls nur bei rotierendem Phosphoroskop möglich. Die gewonnenen Resultate besitzen daher keine einfache Bedeutung (vgl. p. 1326). Es sei daher nur ein Teil der Versuchsergebnisse angeführt.

Tabelle XV.

I λ	II 2S/0,1S	III 1S/0,1S	IV 0,33S/0,1S	V 0,1S/0,015S	VI 2S/0,015S
0,4278	0,37	0,53	0,72	0,61	0,23
0,4348	0,43	0,51	0,72	0,63	0,27
0,4737	0,43	0,57	0,73	0,71	0,30
0,4525	0,45	0,57	0,76	0,75	0,34
0,4617	0,46	0,56	0,74	0,75	0,35
0,4705	0,47	0,60	0,79	0,74	0,35
0,4790	0,46	0,55	0,78	0,72	0,33
0,4888	0,42	0,55	0,82	0,71	0,30
0,4995	0,43	0,52	0,83	0,70	0,30
0,5137	0,40	0,56	0,85	0,72	0,29
0,5270	0,40	0,52	0,74	0,81	0,33
0,5595	0,68	0,68	0,81	0,82	0,56

1) P. Lenard u. W. Hausser, Sitzung d. Heidelberger Akad. 1912. 12. Abh. Eine eingehende Untersuchung des Abklingens, der Lichtsummen (nach der lichtelektrischen Methode), und eine Theorie der Aufspeicherung der Energie und des Abklingens. Dabei ist das besonders von den Herren E. L. Nichols u. F. Merrit wiederholt anscheinend konstatierte Gesetz des Abklingens nach $J^{-\frac{1}{2}}$ als unrichtig gefunden worden.

In der Tab. XV sind die Verhältnisse der Phosphoreszenzintensitäten von CaBiNa bei verschiedener Rotationsgeschwindigkeit zusammengestellt. Die erste Kolumne enthält λ , die zweite, dritte und vierte die Verhältnisse der Intensitäten nach 2, 1, 0,33 Sek. nach der Belichtung zur Intensität nach 0,1 Sek. Die fünfte und die sechste die Verhältnisse der Intensitäten nach 0,1 und 2 Sek. zur Intensität nach 0,015 Sek.

Wie man sieht, werden die Banden mit der Zeit niedriger und schmaler. Es läßt sich dies auch leicht durch die Bedeutung der theoretischen Formel bestätigen. Für die Beobachtungszeit von 2 Sek. ergibt sich z. B.:

$$J_a = 0,687 e^{-1843 (0,4578 - \lambda)^2}$$

$$J_\beta = 0,193 e^{-1970 (0,4985 - \lambda)^2}$$

$$J_{\beta_1} = 0,126 e^{-1610 (0,557 - \lambda)^2}$$

Bei höherer Temperatur (120° und 225°) zeigt CaBi diese Änderung in der Kurvenform nicht.

Bei SrBi konnte eine analoge Änderung mit der Zeit nicht deutlich gefunden werden, wurde aber vielleicht durch die Verderbnis des Phosphors überdeckt.

Aus allen diesen Versuchen folgt jedenfalls, daß auch durch einen erheblichen Wechsel in der Umdrehungsgeschwindigkeit keine prinzipielle Änderung in der Form der Energiekurve bedingt wird, was mit dem auf p. 1325 u. 1326 Gesagten in Einklang steht.

Bringen wir das Phosphoroskop zum Stehen und messen die Phosphoreszenzhelligkeit von CaBiNa mit dem Spektralphotometer nach 5, 10, 20 Sek., so können wir das Abklingen der Phosphoreszenz ohne Komplikationen infolge der Interferenz der Erregung studieren. Die Beobachtungsergebnisse sind in der Tab. XVI angeführt.

Tabelle XVI.
CaBiNa bei Zimmertemperatur.

λ	$A_{0,1}$	$B_{0,1}$	A_2	B_2
0,4437	4,2	5,8	1,8	2,5
0,4525	4,6	5,9	2,1	2,6
0,4617	4,4	6,1	2,0	2,8
0,4705	4,6	—	2,1	—
0,4790	4,3	6,1	2,0	2,8
0,4995	5,0	7,5	2,1	3,2
Mittel	4,6	6,3	2,0	2,8

$A_{0,1}$ bedeutet das Verhältniß der Helligkeit nach 0,1 Sek., zu derselben nach 10 Sek., A_2 das Verhältniß der Helligkeit nach 2 Sek. zu derselben nach 10 Sek. Für die Beobachtungen nach 20 Sek. sind entsprechende Verhältnisse $B_{0,1}$ und B_2 .

Man sieht aus der Tab. XVI, daß die Bande fast einheitlich, ohne spektrale Verschiebung ihres Wellenlängenschwerpunktes abklingt. An den Rändern der Bande scheint die Intensität etwas schneller abzunehmen (wie man das aus der Tab. XV besser sehen kann), aber der Unterschied ist nicht groß.

Setzt man 0,1 Sek. nach der Belichtung die Intensität gleich 1, so bekommt aus der Tab. XVI und XV Intensitäten (J), welche in der zweiten Zeile der Tab. XVII angegeben sind.

Tabelle XVII.

t	0,15	0,33	1,0	2,0	10	20 Sek.
J	1	0,77	0,58	0,45	0,27	0,16

Ich habe auch das Abklingen für CaBi bei Temperaturen 216° und 230° C. bei verschiedenen Wellenlängen beobachtet. Da aber die Messungen weniger sicher sind, so gebe ich nur das Mittel an (vgl. Tab. XVIII).

Tabelle XVIII.

t° C.	Intensitäten nach		
	0,25 Sek.	5 Sek.	10 Sek.
216	1	0,12	0,08
230	1	0,11	0,08

Das hier ersichtliche schnellere Abklingen bei höheren Temperaturen entspricht dem Übergang in den oberen Momentanzustand (1904. p. 666 u. 667) und ist an der CaBi- α -Bande bereits bei den Herren Lenard und Hausser quantitativ konstatiert.¹⁾

9. Diskussion der Resultate.

Von den von mir beobachteten Banden ist α die Hauptbande von Bi und β die grüne Hitzebande von Bi, wie das

1) P. Lenard u. W. Hausser, Heidelberger Akad. d. Wiss. Abh. 12. p. 17 u. 52.

schon Hr. Lenard gefunden hat (l. c. 1904. p. 635). Die β_1 -Bande scheint auch dem Wismut anzugehören, denn ihre Temperatureigenschaften sind von denen der grünen Banden von Cu, Pb und Sb verschieden. (Diese letzteren Banden liegen der β_1 am nächsten.) $\text{CaCu-}\alpha_2$ ist aber nur bis 200° eine Dauerbande, β_1 -Bande hat dagegen große Intensität auch bei 300°C . $\text{CaPb-}\alpha_1$, welche ihrer Lage nach der β_1 nahekommt, hat bei -180° keine Dauer, $\text{CaSb-}\alpha$ hat oberhalb 300° und bei -45° keine Dauer.¹⁾ Wir haben deshalb, trotz des unzweifelhaften, unvermeidlichen, spurenweisen Cu-Gehaltes der benutzten Phosphore keine Rücksicht auf dasselbe genommen, und alle beobachteten Banden dem Bi zugerechnet. Es spricht für die Richtigkeit dieses Verfahrens auch die von den Herren Lenard und Klatt (1904. p. 657 u. 660) konstatierte Tatsache, daß beim Vorhandensein genügender Mengen eines wirksamen Metalles (Bi) spurenweise Verunreinigungen unwirksam werden.²⁾

Die Analogie³⁾ entsprechenden Banden tritt klar zum Vorschein: alle Eigenschaften dieser drei Banden, so wie sie durch die Größen a , A und λ_m charakterisiert sind, sind für CaBiNa und SrBiNa homolog. Für die beiden Phosphore steigt λ_m für α und β regelmäßig mit der Temperatur, und dieses Steigen kann durch eine lineare Funktion dargestellt werden (vgl. Fig. 12 p. 1345).

Die Abhängigkeit der λ_m von der Dielektrizitätskonstanten des Phosphors hat schon Hr. Lenard⁴⁾ untersucht und gefunden, daß der Zusammenhang nicht ganz klar ist, insofern, als $\lambda_0 = \lambda_m / \sqrt{\epsilon}$ (wo ϵ die Dielektrizitätskonstante ist) nicht genügend konstant bleibt. Nach den vorliegenden Versuchen war es möglich, diese Beziehung für verschiedene Banden bei verschiedenen Temperaturen zu prüfen, was bis jetzt noch nicht gemacht wurde. Die Werte für die Dielektrizitätskonstanten der Phosphore sind von Hrn. Winawer⁵⁾ gemessen

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 428—437. 1904.

2) Bei Sr kann eher ein Zweifel an der Zulässigkeit der Vernachlässigung des Cu auftreten, als bei Ca (vgl. Lenard u. Klatt, 1904, p. 428).

3) l. c. 1904. p. 638; 1910. p. 657.

4) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. p. 661. 1910.

5) B. Winawer, Dissert. Heidelberg 1909.

und = 8,08 für CaBiNa und = 8,48 für SrBiNa gefunden. Der Temperaturkoeffizient ist nach den Angaben von Hrn. Schmidt¹⁾ für CaBiNa = 0,0021. Somit kann man die Dielektrizitätskonstanten des CaBiNa für verschiedene Temperaturen berechnen und, da λ_m auch bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde, kann man auch das λ_0 nach der obigen Relation ($\lambda_0 = \lambda_m / \sqrt{\epsilon}$) berechnen. Die Berechnung ist in der Tab. XIX wiedergegeben.

Tabelle XIX.

Banden	Temperatur ° C.	Dielektrizitäts- konstante	λ_m	λ_0 (ber.)
CaBi- α	400	8,87	490	165
	310	8,68	480	163
	225	8,50	473	162
	140	8,32	465	161
	25	8,09	457	161
	-55	7,91	452	161
	-190	7,63	458	166
SrBi- α	18	8,48	490	172
CaBi- β	310	8,68	534	181
	225	8,50	528	181
	140	8,32	523	181
	25	8,09	504	177
	-55	7,91	487	173
SrBi- β	18	8,48	526	181
CaBi- β_1	310	8,68	567	192
	225	8,50	570	196
	140	8,32	579	200
	25	8,08	570	201
	-55	7,91	571	203
	-190	7,63	561	203
SrBi- β_1	18	8,48	560	192

1) Der Temperaturkoeffizient ist nach den Versuchen von Hrn. Schmidt, bei Hrn. Lenard (Heidelberger Akad. d. Wiss. 1912, Abb. 5) = 0,0025 angegeben; inzwischen sind genauere Versuche gemacht und Hr. Schmidt (Dissertation Heidelberg 1913) findet den Wert 0,0021.

Betrachten wir die Tabelle etwas näher, so ersehen wir, daß das λ_0 für verschiedene Banden sich verschieden verhält, so ist es fast konstant für die α -Bande; die Konstanz ist schlechter für die β -Bande, und die β_1 -Bande zeigt sogar einen deutlichen Gang, was auch zu erwarten war, da die Dielektrizitätskonstante einen Temperaturkoeffizienten hat, dagegen ist λ_m der β_1 -Bande unabhängig von der Temperatur (vgl. Fig. 12, p. 1345). Man kann also schließen, daß auch bei verschiedenen Temperaturen der Zusammenhang zwischen λ_m und der Dielektrizitätskonstanten nicht klar ist, in Übereinstimmung mit den Resultaten von Hrn. Lenard.¹⁾

Vergleichen wir die Koeffizienten a für α - und β -Banden, so sehen wir, daß die Zentren, welche diesen Banden entsprechen, auch verschieden sind. Während für die α -Banden sowohl für SrBiNa als auch für CaBiNa eine regelmäßige Verkleinerung mit wachsender Temperatur zu beobachten ist, d. h. mit wachsender Temperatur wird α immer breiter, zeigen die Koeffizienten a für β - und β_1 -Banden einen komplizierteren Gang. Wie Hr. Lenard²⁾ gefunden hat, sind die Eigenschaften der einzelnen Banden voneinander unabhängig; er konnte aber zwei Fälle von einer gegenseitigen Beeinflussung der Banden feststellen.³⁾ Auch ich finde, daß die α - und β_1 -Banden unabhängige Eigenschaften haben, während die β -Bande auf irgend eine Weise von den α - und β_1 -Banden beeinflusst wird. Bei steigender Temperatur rückt die β -Bande an β_1 , bei sinkender an α ; in beiden Fällen wird sowohl ihre Intensität, als auch ihre Breite kleiner, und schließlich verschwindet die Bande ganz. Das wird wohl ein dritter Fall von gegenseitiger Beeinflussung der Banden sein.

Nach den Anschauungen von Hrn. Lenard⁴⁾ können die Banden aufgefaßt werden als Superpositionen von Spektrallinien von variabler Wellenlänge, welche räumlich und zeitlich verschiedenen Zentren angehören. Dann stellt die Energieverteilung im Spektrum die Wahrscheinlichkeit eines besonderen Zustandes dieser Zentren dar. Deswegen kommt

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. p. 661. 1910.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 15. p. 668. 1904.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. 15. p. 454, 657 u. 669. 1904.

4) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. p. 657. 1910.

es, daß die Bandenkurven genau die Form haben, wie die Wahrscheinlichkeitskurven. Und wenn die Herren Nichols und Merritt nicht symmetrische Kurven bekommen haben, so kommt es wohl daher, daß sie die Kurven nicht auf einzelne Banden zerlegt haben. Man ersieht aus dem hier vollkommen durchgeführten Beispiel von CaBi und SrBi, wie eingehender Untersuchung es bedarf; um alle Banden wirklich berücksichtigt zu haben; solche eingehende Untersuchung wird bei den Herren Nichols und Merritt vermißt. Als Beispiel hiervon kann angeführt werden, daß die Autoren die γ -Bande des ZnCu $\lambda = 560^1$) ganz übersehen haben und dadurch ist die Unsymmetrie ihrer Kurve leicht zu erklären.

Die Ultraviolettbande ν , welche Herr Pauli gefunden hat, hat keinen Einfluß auf die Form der Kurve der α -Bande: von kleineren Wellenlängen bis zum Maximum hat sie überall einen ganz regelmäßigen Gang. Nur bei -190° wurde für CaBiNa eine kleine Unregelmäßigkeit beobachtet in der Nähe von $\lambda = 0,4215$, aber gerade bei den tiefen Temperaturen hat die ν -Bande keine Dauer.

Zusammenfassung.

1. Für jede einzelne Phosphoreszenzbande läßt sich die Intensitätsverteilung im Spektrum durch eine Wahrscheinlichkeitsformel darstellen.

2. Damit ist auch die Methode gegeben, die vollständige Zerlegung der Phosphoreszenzspektren in einzelne Banden einwandfrei durchzuführen.

3. Diese Zerlegung ist hier für CaBi und SrBi zum erstenmal vollständig durchgeführt.

4. Die Analogien der Bi-Banden in Ca und Sr sind bei sämtlichen vier Banden vollkommen bestätigt und in ihre Einzelheiten verfolgt.

5. Die Wellenlänge des Emissionsmaximums der α - und β_1 -Banden wird mit der Temperatursteigerung immer größer (in tiefster Temperatur bei α zuerst kleiner) und kann für die höheren Temperaturen als eine lineare Funktion der Temperatur

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. p. 660 u. 653. 1910.

dargestellt werden. Für β_1 -Banden zeigt die spektrale Lage des Emissionsmaximums keine Abhängigkeit von der Temperatur.

6. Die Hauptbanden (α) der CaBi- und SrBi-Phosphore sind bei höheren Temperaturen breiter, wie es nach Beobachtungen von Hrn. Lenard 1904 (l. c. p. 455) bei den meisten Banden zutrifft.

Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Lenard bin ich für die Anregung zu dieser Untersuchung und sein freundliches Interesse an derselben zu dauerndem Dank verpflichtet. Ebenso spreche ich auch Hrn. Dr. Hausser, Dr. Ramsauer und Dr. Silbermann für die Beihilfe beim Ausführen dieser Arbeit meinen Dank aus.

Heidelberg, den 6. Juli 1913.

(Eingegangen 23. August 1913.)

**19. Zur statistischen Elektronentheorie
der Dielektrizität und des Magnetismus¹⁾;
von Jan Kroo.**

Einleitung und Inhaltsübersicht.

Eine statistische Theorie der Elektronen kann man nach zwei Methoden behandeln: man kann den Weg der *klassischen Gastheorie*, oder den Boden der *statistischen Mechanik* betreten.

In dieser Arbeit liegt der Versuch vor, das *Problem der elektronentheoretischen Erklärung magnetischer und dielektrischer Erregung im statischen Felde* mit statistisch-mechanischen Prinzipien in Angriff zu nehmen. Ein solcher Versuch scheint jedenfalls im Hinblick auf die *thermomagnetischen* Erscheinungen von Interesse zu sein. Indes nicht nur der Ausblick auf das Auftreten der Temperatur als Parameter in den Endformeln fällt hier ins Gewicht: es eröffnet sich auch die Möglichkeit Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in Rechnung setzen zu können.

Zur vollen Geltung kommt die statistisch-mechanische Methode bei Herstellung der Verteilungsfunktion: tatsächlich liegt in der Benutzung des üblichen *Variationsprinzipes*, mit welchem die mühsame Analyse der Zusammenstöße ganz umgangen wird, eine bedeutende Vereinfachung der mathematischen Behandlung des Problems.

Nun vermeidet man aber ebensowenig in der statistischen Mechanik wie in der kinetischen Gastheorie eine über die Differentialgleichungen der Bewegung hinausreichende Hypothese; denn erst mit Hilfe der *Ergodenhypothese* läßt sich die *Zeitgesamtheit* in eine *virtuelle* umrechnen, sowie den kanonischen und mikrokanonischen Gesamtheiten, welche Gibbs rein formal eingeführt hat, physikalischer Sinn beilegen.²⁾ Daher

1) Gekürzter Abdruck der gleichnamigen Göttinger Inaug.-Diss. (Leipzig 1913).

2) Vgl. Gibbs, *Elementary Principles of Statistical Mechanics* New-York 1902; P. u. T. Ehrenfest, *Enzykl. d. math. Wissensch.* 4

entsteht die wichtige Fragestellung, wie weit man auf Grund der Differentialgleichungen allein, ohne Hinzuziehung einer Hypothese kommt. Aus den diesbezüglichen, auf das Problem der Magnetisierung sich beziehenden Untersuchungen von Voigt¹⁾ scheint hervorzugehen, daß die Kenntnis der *Verteilungsfunktion* zur vollständigen Beherrschung des Problems unumgänglich ist.²⁾

Da in der Elektronentheorie für die Bewegung Integralgleichungen gelten, während sich statistisch mechanische Methoden auf Systeme beziehen, deren Bewegung durch Differentialgleichungen besonderer Art reguliert werden, so kann die direkte Übertragung jener Methoden auf das Gebiet der Elektronentheorie nur unter besonderen Vereinfachungen erfolgen. Bricht man die Reihen für die retardierten Potentiale bei genügend niedrigen Gliedern ab (Quasistationaritätshypothese) und legt Lagrangesche Differentialgleichungen zugrunde, so läßt sich der Übergang zu Hamiltonschen Gleichungen vollführen, womit unmittelbarer Anschluß an die statistische Mechanik gewonnen ist.

Die Einführung von *Widerständen* in die Bewegungsgleichungen der Elektronen (mithin eine Klasse von Fällen, welche Voigt behandelt hat) fällt aber ganz aus dem Rahmen der hier gegebenen Darstellung, denn der *konservative* Charakter der Differentialgleichung muß für die Anwendbarkeit der statistischen Methoden gewährleistet sein.

Ist nun einmal unmittelbarer Anschluß an die Mechanik hergestellt, so läßt sich die übliche Methode zur Bestimmung der *Verteilungsfunktion* für Elektronen verwenden. Diese wurde hier im Rahmen der P. Hertzschen Theorie³⁾ aus dem Begriff der *Zeitgesamtheit* heraus gewonnen. Für die Polarisationen als Funktionen der Feldstärke folgte alsdann eine Funktionalgleichung, die stets eine *eindeutige* Lösung hat.

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 9. p. 115. 1902. Vgl. auch Z. Thulie, Bull. Acad. Cracovie 1907.

2) In bezug auf die Voigtschen Rechnungen sei erwähnt, daß im Rahmen der statistischen Mechanik die Untersuchung der „Übergangsfelder“ ganz wegfällt.

3) Vgl. P. Hertz, Ann. d. Phys. 33. p. 225. 1910; Über die kanonische Gesamtheit. Akad. van Wet. te Amsterdam 1911.

Die Einführung der Temperatur legt die Untersuchung des Problems der Verteilung der Energie nahe. Für den von den Geschwindigkeiten abhängigen Anteil ergab sich der *Gleichverteilungssatz*.

Was die einzelnen Anwendungen der Verteilungsfunktion anbelangt, so führte zunächst der Fall quasielastisch *schwingender* Polarisationselektronen zur Lorentzschen Formel für die Dielektrizitätskonstante, ein Resultat, welches übrigens auch ohne explizite Benutzung einer Verteilungsfunktion direkt aus der Schwingungsgleichung, wegen ihrer linearen Form, gefolgert werden kann.

Die Benutzung einer speziellen Molekülstruktur lieferte dagegen eine Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und *Temperatur*, welche mit der Erfahrung mindestens für gewisse Temperaturintervalle übereinzustimmen scheint.

Im Gebiete des *Magnetismus* stellte sich vor allem die Frage, ob man alle Arten des Magnetismus erklären kann. Es ergab sich, daß stets *Diamagnetismus* zustande kommt, *unabhängig* von der Form und Ladungsverteilung der Moleküle, ein Resultat, welches die zugrunde gelegten Voraussetzungen (Quasistationaritätshypothese und Lagrangesche Gleichungen) zur Folge haben. Da nun außerhalb des Rahmens jener Voraussetzungen die Strahlung zum Ausdruck käme, so folgt hieraus, daß Paramagnetismus und Ferromagnetismus *außerhalb* des Rahmens konservativer Systeme, also auch statistisch-mechanischer Prinzipien liegen. Die Einführung spezieller Vorstellungen über den Molekülbau ergab für das magnetische Moment als Funktion der Feldstärke Formeln mit elektronentheoretischen Konstanten als Parameter. Die Behandlung der *Kugel* und des *Ellipsoids* boten sich zur Illustration der allgemeinen Ausführungen von selbst dar. Es zeigte sich im Falle der starren Kugel eine *lineare* Abhängigkeit im Sinne des Diamagnetismus, wie es der oben angeführte allgemeine Satz erfordert. Die Behandlung des starren Ellipsoids ist etwas komplizierter und die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Feldstärke ist nicht mehr linear. In erster Annäherung besteht jedenfalls Linearität, aber kein von der Kugel wesentlich verschiedenes Verhalten. Eine explizite Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur liegt in beiden Fällen nicht vor.

Schwingende *Dipole* ergeben Linearität ebenfalls nur in erster Annäherung und eine von der *Temperatur* explizit abhängige Suszeptibilität.

Um den Gegensatz vorliegender Arbeit zu den *magnetonten-theoretischen* Arbeiten von Langevin, Gans und P. Hertz¹⁾ zu kennzeichnen sei erwähnt, daß eine strenge Elektronentheorie des Magnetismus von der Vorstellung *zwangsläufiger* Elektronen *Abstand nehmen muß*, was auch hier geschehen ist.

Herrn Dr. P. Hertz, mit dem ich einige Resultate dieser Arbeit zu besprechen Gelegenheit hatte, bin ich für wertvolle Anregungen zu Dank verpflichtet.

Erster Teil.

Statistische Mechanik der Elektronen im Bereiche der Quasistationarität.

§ 1. Grundgleichungen.

Der Gegenstand unserer Untersuchungen ist ein ruhender dielektrischer, oder magnetisierbarer Körper in einem äußeren *statischen* Felde. Diesen Körper sehen wir den Vorstellungen der Elektronentheorie konform als ein System von Elektronen an, unter Elektron im folgenden ein *starres*, mit mechanischer Masse behaftetes Gebilde verstanden, von beliebiger noch verfügbarer Form und Ladungsverteilung.

Im Verbande eines Moleküls denken wir uns eine beliebige Anzahl von Elektronen.

Der Einfachheit halber werden wir im folgenden Leitungselektronen ausschließen, mithin jedes Molekül der Bedingung unterwerfen

$$(1) \quad \int \rho \, dv = 0,$$

das Integral erstreckt über das Molekül (ρ = Ladungsdichte).

Wir nennen ein Molekül Polarisations- oder Magnetisierungsmolekül, je nachdem für dasselbe

$$(2) \quad \mathfrak{p} = \int \rho \, r \, dv,$$

1) P. Langevin, Ann. Chim. Phys. 1905; R. Gans u. P. Hertz, Gött. Nachr. 1910; R. Gans, Gött. Nachr. 1911. Vgl. auch R. Gans u. P. Hertz, Zeitschr. f. Math. u. Phys. 1912.

oder

$$(3) \quad m = \frac{1}{2} \int [tr] dv, \quad t = \rho \frac{v}{c},$$

(wenn v die Geschwindigkeit, r den von einem festen Punkte des Moleküls aus gezogenen Radiusvektor bedeutet) von Null verschieden ist und fügen die Bedingung hinzu, daß:

$$(4) \quad \text{wenn } p \neq 0, \text{ gleichzeitig } m = 0,$$

$$(4') \quad \text{,, } m \neq 0, \quad \text{,, } p = 0$$

ist. Diese Bedingung werden wir im letzten Paragraphen unterdrücken, wo Moleküle, die zugleich Polarisations- und Magnetisierungsmoleküle sind, in Betracht kommen.

Außerdem setzen wir vorläufig fest, daß für jedes Magnetisierungsmolekül die Integrale

$$(5) \quad \int \rho x^2 dv, \dots, \int \rho xy dv, \dots$$

von der Zeit unabhängig sind, woraus sofort durch Differentiation nach der Zeit die Gleichungen

$$(6) \quad \begin{cases} \int \rho x v_x dv = 0, \dots, \\ \int \rho (x v_y + y v_x) dv = 0, \dots \end{cases}$$

resultieren. Von dieser Symmetrieannahme werden wir uns in § 4 befreien.

Für ein Magnetisierungsmolekül ergibt (4') durch Differentiation von p nach der Zeit noch die weitere Relation

$$(7) \quad \int \rho v dv = 0.$$

Den folgenden Untersuchungen liegen die Differentialgleichungen der Elektronentheorie zugrunde:¹⁾

$$(8) \quad \begin{cases} \text{curl } \mathfrak{h} = \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{e}} + 4\pi \frac{\rho v}{c}, \\ \text{curl } \mathfrak{e} = -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{h}}, \\ \text{div } \mathfrak{e} = 4\pi \rho, \\ \text{div } \mathfrak{h} = 0. \end{cases}$$

1) In der Bezeichnung schließe ich mich im folgenden Abraham an. (Theorie der Strahlung, Leipzig 1908.)

Durch die Formeln

$$(9) \quad \begin{cases} \mathfrak{h} = \text{curl } \mathfrak{a}, \\ \mathfrak{e} = - \text{grad } \varphi - \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{a}} \end{cases}$$

werden dabei die Feldvektoren zu den retardierten Potentialen

$$(10) \quad \varphi = \int \frac{d\mathfrak{v}}{r} [\varrho]_{t-\frac{r}{c}}, \quad \mathfrak{a} = \int \frac{d\mathfrak{v}}{r} \left[\varrho \frac{\mathfrak{v}}{c} \right]_{t-\frac{r}{c}}$$

in Beziehung gebracht.

Mittelwertsbildung ergibt aus (8) das System der Gleichungen für das beobachtbare (makroskopische) Feld. Von den makroskopischen Vektoren werden die beiden Vektoren

$$(11) \quad \begin{aligned} \mathfrak{P} &= \sum \mathfrak{p}, \\ \mathfrak{M} &= \sum \mathfrak{m}, \end{aligned}$$

die Summen erstreckt über alle Moleküle einer Volumeneinheit, im Mittelpunkt unserer Untersuchungen stehen.

§ 2. Entwicklung der retardierten Potentiale nach Potenzen der Geschwindigkeiten für stationäre Bewegungen.

Wir beginnen mit einigen vorbereitenden Untersuchungen, die an späterer Stelle in Frage kommen werden. Vorerst möge die in der Überschrift genannte Entwicklung vorgenommen werden.

Wir betrachten zunächst ein einzelnes Elektron. Den Untersuchungen legen wir ein im Raume festes, rechtwinkliges Koordinatensystem $O-x-y-z$; und ein mit dem Elektron bewegliches, stets parallel zum ersten bleibendes System $O'-x'-y'-z'$.

Wir wollen annehmen, daß das Elektron in *stationärer* Bewegung begriffen ist, d. h. die *Translation* des O' -Punktes $\mathfrak{v}_0(u, v, w)$ und die *Rotation* $\omega(P, Q, R)$ um eine durch den O' -Punkt gehende Gerade, vektoriell aufgefaßt, in der Zeit konstant sind. Wir werden so rechnen, als wenn das, dieser stationären Bewegung entsprechende Feld im ganzen Raume herrschen würde.

Die Geschwindigkeit \mathfrak{v} eines Punktes x, y, z des Elektrons ist durch:

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{dx}{dt} = \dot{x} = u + y' R - z' Q \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{cases}$$

gegeben.

Das retardierte skalare Potential φ , welches wir für das folgende brauchen, ist zu einer Zeit t in einem Aufpunkte, dessen Koordinaten bzw. $0-x-y-z: X, Y, Z$ sind, gegeben durch

$$(2) \quad \varphi = \int \frac{dv}{r} [\varphi]_{t-\frac{r}{c}} \quad r^2 = (x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2$$

mit eckigen Klammern deuten wir — wie üblich — an, daß nicht die aktuelle Lage in Betracht kommt, sondern die effektive (nämlich die um die Latenzzeit von der aktuellen zurückliegende).

Nun haben wir

$$[r]_{t-\frac{r}{c}} = r - \frac{dr}{dt} \frac{r}{c} + \frac{d^2 r}{dt^2} \frac{r^2}{2c^2} \pm \dots,$$

wenn sich die Glieder ohne Klammer auf die aktuelle Zeit t beziehen. Da ferner

$$(3) \quad \frac{dr}{dt} = \frac{(x-X)\dot{x} + \dots}{r} = \frac{\partial r}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial r}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial r}{\partial z} \dot{z}$$

ist und ähnlich $d^2 r / dt^2$ die Geschwindigkeitskomponenten u, \dots, R homogen im i^{ten} Grade enthält, so resultiert, wenn wir Glieder zweiter und höherer Ordnung in den Geschwindigkeitskomponenten mit Punkten andeuten, die Entwicklung

$$(4) \quad [r] = r - \frac{dr}{dt} \frac{r}{c} \pm \dots$$

Ebenso haben wir Glieder zweiter und höherer Ordnung in den u, \dots, R mit Punkten andeutend:

$$(5) \quad \begin{cases} [x] = x - \frac{\dot{x}}{c} r \pm \dots, \\ [y] = y - \frac{\dot{y}}{c} r \pm \dots, \\ [z] = z - \frac{\dot{z}}{c} r \pm \dots, \end{cases}$$

und

$$(6) \quad \left[\frac{1}{r} \right] = \frac{1}{r} - \frac{dr}{dt} \frac{1}{c} \pm \dots = \frac{1}{r} + \frac{1}{c \cdot r} \frac{dr}{dt} \pm \dots$$

Die Gleichungen (5) sind Transformationsgleichungen der effektiven Lage auf die aktuelle. Führen wir diese Transformation aus, so ergibt sich zunächst nach (1), (3), (5)

$$\frac{\partial \{[x], [y], [z]\}}{\partial \{x, y, z\}} = 1 - \frac{1}{c} \frac{dr}{dt} \pm \dots$$

Nach der letzten Formel und nach (2), (6) resultiert also

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi &= \int dv \rho \left(1 - \frac{1}{c} \frac{dr}{dt} \pm \dots \right) \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{cr} \frac{dr}{dt} + \dots \right) dv \\ &= \int \frac{dv}{r} \rho \pm \dots = \varphi^0 + \varphi^2 + \varphi^3 + \dots, \end{aligned} \right.$$

wobei φ^i das Glied i^{ten} Grades in den Geschwindigkeitskomponenten u, v, \dots, R bezeichnen möge. Das Glied erster Ordnung kommt in der Reihe nicht vor.

Um die analoge Entwicklung für das vektorielle elektromagnetische Potential \mathbf{a} zu gewinnen, berücksichtigen wir, daß für den Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v}

$$[\mathbf{v}] = \mathbf{v} - \frac{d\mathbf{v}}{dt} \frac{\mathbf{r}}{c} + \dots$$

gilt, wobei sich die Reihe mit Gliedern 3^{ten} und höheren Grades in u, \dots, R fortsetzt.

Mit Rücksicht hierauf haben wir, ähnlich wie in (7):

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathbf{a} &= \int \frac{d\mathbf{v}}{r} \left[\frac{\mathbf{v} \varrho}{c} \right] = \int d\mathbf{v} \varrho \left(1 - \frac{1}{c} \frac{dr}{dt} \pm \dots \right) \\ &\quad \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{c \cdot r} \frac{dr}{dt} \pm \dots \right) \left(\frac{\mathbf{v}}{c} - \frac{d\mathbf{v}}{dt} \frac{\mathbf{r}}{c^2} \pm \dots \right) \\ &= \int \frac{d\mathbf{v}}{r} \frac{\varrho \mathbf{v}}{c} - \int d\mathbf{v} \varrho \frac{1}{c^2} \frac{d\mathbf{v}}{dt} \pm \dots = \mathbf{a}^1 + \mathbf{a}^2 + \dots \end{aligned} \right.$$

§ 3. Elektrokinetisches Potential.

In diesem Paragraph soll die Umformung des elektrokinetischen Potentials

$$(1) \quad V = \frac{1}{2} \int (\mathbf{f} \mathbf{a} - \varrho \varphi) d\mathbf{v}$$

unseres Körpers in eine späteren Zwecken dienliche Form vollführt werden.

Wir denken uns um den Mittelpunkt $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ eines jeden Moleküls herum eine Kugel, welche durch das Molekül mitgeführt werde, vom Radius R . Wir postulieren hierbei die Existenz eines, den beiden folgenden Bedingungen genügenden, R : es soll 1. R so groß sein, daß das Innere der Kugel (R) eine sehr große Anzahl von Molekülen enthalte; 2. soll R sehr klein sein gegen die Lichtgeschwindigkeit c . Dieses vorausgesetzt nehmen wir des weiteren an, daß die Bewegung eines jeden Moleküls, in Zeitintervallen von der Größenordnung R/c

analytisch ist (unter R eine den eben genannten Bedingungen genügende Länge verstanden), daß also die Lage irgend eines seiner Punkte als Funktion der Zeit in eine, allerdings in einem beschränkten Zeitintervalle (nämlich von der Größenordnung R/c) konvergierende, Potenzreihe entwickelbar ist.

Diese Entwicklungen werden wir im folgenden mit den quadratischen Gliedern abbrechen, mit anderen Worten: wir werden die Hypothese einführen, daß die Bewegung der Elektronen genügend wenig beschleunigt ist, um dieselbe, in Zeitintervallen von der Größenordnung R/c , als eine stationäre in Rechnung setzen zu dürfen.

In Aufpunkten x, y, z , die zu einer betrachteten Zeit t innerhalb der Sphäre (R) des k^{ten} Moleküls liegen ist es alsdann erlaubt, mit desto größerer Aproximation je kleiner R ist, für die Beiträge

$$\begin{aligned}\varphi_k &= \varphi_k(t, x, y, z), \\ a_k &= a_k(t, x, y, z)\end{aligned}$$

des k^{ten} Moleküls zu den Potentialen φ und a bzw. die Entwicklungen (7) und (8) von § 2, in welchen dann Geschwindigkeit und Lage selbst als Funktionen der Zeit aufgefaßt sind, einzusetzen:

$$(2) \begin{cases} \varphi_k(t, x, y, z) = \varphi_k^0 + \varphi_k^2 + \dots \\ a_k(t, x, y, z) = a_k^1 + a_k^2 + \dots \end{cases} \quad (x - \bar{x}_k)^2 + (y - \bar{y}_k)^2 + (z - \bar{z}_k)^2 < R.$$

Die Aproximation, an der wir im folgenden festhalten werden, geht noch weiter; wir werden erstens die Geschwindigkeiten der Elektronen genügend klein im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit voraussetzen, um in (2) Glieder 2^{ten} Grades gegen diejenigen 0^{ten} Grades *vernachlässigen* zu dürfen und zweitens werden wir an Aufpunkten innerhalb eines jeden Moleküls k die Beiträge zu den Potentialen, welche von Elektronen *außerhalb* der zum Molekül k gehörigen Sphäre (R) herrühren, gegen diejenigen des *Innern* vernachlässigen.

Nach dem eben gesagten ist also speziell an Aufpunkten innerhalb eines Moleküls i für die Gesamtpotentiale nach (2) zu setzen

$$(3) \quad \begin{cases} \varphi = \sum \varphi_k = \sum \varphi_k^0 \equiv \varphi^0, \\ a = \sum a_k = \sum a_k^1 + \sum a_k^2 \equiv a^1 + a^2, \end{cases}$$

die Summen erstreckt über diejenigen Moleküle k , welche sich zur betrachteten Zeit im Innern der i^{ten} Sphäre (R) befinden.

Wir spalten jetzt an Aufpunkten im Innern eines jeden Moleküls i von Potentialen den Beitrag des betrachteten Moleküls selbst ab (Index i), schreiben also mit dem Index a den Anteil aller übrigen Moleküle andeutend, nach (3)

$$(4) \quad \begin{cases} \varphi = \varphi_i^0 + \varphi_a^0, \\ \alpha = \alpha_i^1 + \alpha_i^2 + \alpha_a^1 + \alpha_a^2. \end{cases}$$

Führen wir nun das *innere* elektrokinetische Potential

$$(5) \quad V_i = \frac{1}{2} \int \alpha_i^1 dv + \frac{1}{2} \int \alpha_i^2 dv - \frac{1}{2} \int \rho \varphi_i^0 dv$$

ein, wobei die Integrale über das i^{te} Molekül auszudehnen sind, so nimmt das elektrokinetische Potential der *wechselseitigen* Felder $W \equiv V - \sum V_i$ nach (1), (4), (5) die Form

$$(6) \quad W = -\frac{1}{2} \int \rho \varphi_a^0 dv + \frac{1}{2} \int \alpha_a^1 dv + \frac{1}{2} \int \alpha_a^2 dv$$

an, welche zunächst unter Beschränkung auf den Fall von *Magnetisierungsmolekülen* noch weiter umgeformt werden möge.

Da nach (8) in § 2 α^2 von der Lage des Aufpunktes unabhängig ist, so haben wir nach (7) in § 1 in diesem Falle

$$(7) \quad \int \alpha^2 dv = \alpha^2 \int dv = 0,$$

wonach in (6) das letzte Integral zu streichen ist.

Greifen wir jetzt irgendein Molekül heraus und entwickeln wir im Bereiche dieses Moleküls das Potential φ_a in der Umgebung des Mittelpunktes (in den vorbeigehend der Nullpunkt des Koordinatensystems verlegt werde), so ist, wenn wir die Moleküle in genügend *großen* Entfernungen voneinander annehmen und dementsprechend Glieder zweiter und höherer Ordnung weglassen

$$(8) \quad \varphi_a^0 = (\varphi_a^0)_0 + \left(\frac{\partial \varphi_a^0}{\partial x} \right)_0 x + \dots$$

Wir haben also nach (1), (2) und (4') in § 1:

$$(9) \quad \int \rho \varphi_a^0 dv = \text{grad } \varphi_a^0 \cdot p_i = 0.$$

Ähnlich behandeln wir das zweite Integral in (6): die Einführung der Entwicklung

$$a_a^1 = (a_a^1)_0 + \left(\frac{\partial a_a^1}{\partial x}\right)_0 x + \dots$$

und eine einfache Umformung ergibt (die Indizes a und 1 lassen wir weg)

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_i \mathbf{f} a \, dv &= (a_x)_0 \int_i \mathbf{f}_x \, dv + \dots + \left(\frac{\partial a_x}{\partial x}\right)_0 \int_i \mathbf{f}_x x \, dv + \dots \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a_x}{\partial y} + \frac{\partial a_y}{\partial x}\right)_0 \cdot \int_i (\mathbf{f}_x y + \mathbf{f}_y x) \, dv + \dots \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a_x}{\partial y} - \frac{\partial a_y}{\partial x}\right)_0 \cdot \int_i (\mathbf{f}_x y - \mathbf{f}_y x) \, dv + \dots, \end{aligned} \right.$$

woraus wegen (3) in § 1, die Indizes wieder benützend

$$(10') \quad \int_i \mathbf{f} a_a^1 \, dv = \frac{1}{2} m_i \cdot \text{curl } a_a^1$$

folgt.

Nach (6), (7), (9) und (10') ist also für ein M.-Molekülsystem

$$(11) \quad W = \sum \frac{1}{2} m_i \cdot \text{curl } a_a^1$$

die Summe erstreckt über alle Moleküle des Körpers.

Im Falle von *Polarisationsmolekülen* genügt für das folgende, wenn wir in (6) Glieder 2^{ten} und höheren Grades in den Geschwindigkeiten gegen diejenigen 0^{ten} Grades vernachlässigen:

$$W = -\frac{1}{2} \int \rho \varphi_a^0 \, dv.$$

Die Einführung von (8) ergibt wegen (1), (2) und (4) in § 1:

$$(12) \quad W = -\frac{1}{2} \sum_i v_i \cdot \text{grad } \varphi_a^0,$$

wobei die Summe über alle Moleküle zu erstrecken ist.

Wir ziehen (11) und (12) in eine Formel zusammen, indem wir schreiben

$$(13) \quad W = -\frac{1}{2} \sum v_i \text{grad } \varphi_a^0 + \frac{1}{2} \sum m_i \text{curl } a_a^1,$$

wo also, in den späterhin gesondert zu betrachtenden Fällen von P.-Molekülsystemen und M.-Molekülsystemen, bzw. die zweite und erste Summe zu streichen ist.

Wir werden im folgenden unseren Körper in einem *äußeren statischen Felde* untersuchen. Um die Untersuchungen einheit-

lich zu gestalten und ein energetisch abgeschlossenes System zu haben, ziehen wir, außer unserem Körper, noch dasjenige System (*Außensystem*), durch welches das „äußere“ Feld hervorgerufen wird, mit in den Kreis der Betrachtungen.

Um für den Körper ein äußeres *elektrostatisches* Feld zu gewährleisten, genügt es, wenn wir als Außensystem ein *ruhendes, starres* Polarisationsmolekül wählen, welches genügend stark auf große Entfernungen wirkt. Wir haben alsdann für das skalare Potential φ' des Außensystems, welches nach Voraussetzung ein *elektrostatisches* Feld ausbreitet

$$(14) \quad \varphi' = \varphi^0,$$

eine Funktion 0^{ten} Grades in den Geschwindigkeiten.

Ein äußeres *magnetisches* Feld dagegen werde durch eine starre, rotierende, genügend stark elektrisch homogen-geladene Kugel hervorgebracht, welche konzentrisch innerhalb einer homogen entgegengesetzt gleich geladenen Kugelfläche liegt ($m \neq 0, p = 0$). Je größer wir die Masse der Kugel nehmen, desto größer wird ihre Trägheit und *kleiner die Beschleunigung*, welche sie unter dem Einflusse unseres Körpers erleiden wird. Indem wir also diese Masse genügend groß wählen, können wir erreichen, daß die zu unserem Außensysteme zugehörige, in diesem Paragraph eingeführte Sphäre (R) den vorgelegten Körper ganz umfasse, daß also für die Potentiale φ', a' des Außensystems an Aufpunkten innerhalb unseres Körpers in der benutzten Aproximation, analog zu den Formeln (3) zu setzen sei

$$(15) \quad \varphi' = \varphi^0$$

und, da das Glied 2^{ten} Grades wegen vorausgesetzter Symmetrie verschwindet

$$(16) \quad a' = a^1.$$

Das elektrokinetische Potential des Wechselfeldes zwischen Körper und Außensystem ist mithin nach (1), (14), (15), (16), wenn wir *nur über den vorgelegten Körper integrieren*

$$(17) \quad \int a^1 dv - \int \rho \varphi^0 dv,$$

wobei im Falle des äußeren starren P.-Moleküls das erste Integral zu streichen ist, im Falle des M.-Moleküls das zweite Integral gegen das erste vernachlässigt werden darf.

Der Weg, welcher von (6) zu (13) führte, ergibt jetzt für (17):

$$(18) \quad - \sum v_i \cdot \text{grad } \varphi^{0'} + \sum m_i \text{curl } a^{1'}$$

die Summen *erstreckt über die Moleküle des Körpers*.

Wir haben somit für das *gesamte elektrokinetische Potential der wechselseitigen Felder* nach (13) und (18)

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} W &= -\frac{1}{2} \sum v \cdot \text{grad } \varphi_a^0 + \frac{1}{2} \sum m \cdot \text{curl } a_a^1 \\ &\quad - \sum v \text{grad } \varphi^{0'} + \sum m \text{curl } a^{1'}, \end{aligned} \right.$$

wobei sämtliche Summen über die Moleküle unseres Körpers zu erstrecken sind. Bedeuten

$$q_1 \dots q_\mu \quad \dot{q}_1 \dots \dot{q}_\mu$$

Lage und Geschwindigkeitskoordinaten eines Moleküls, so ist nach (2) in § 1

$$(20) \quad v = v(q_1 \dots q_\mu)$$

und nach (3) in § 1

$$(21) \quad m = m(q_1 \dots q_\mu, \dot{q}_1 \dots \dot{q}_\mu)$$

linear in den \dot{q} . Mithin ist in (19) die erste und dritte Summe von den Geschwindigkeiten unabhängig; die zweite und vierte ist in ihnen homogen quadratisch. Wir haben also

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum \frac{\partial W}{\partial \dot{q}} \dot{q} - W &= +\frac{1}{2} \sum v \cdot \text{grad } \varphi_a^0 + \sum v \cdot \text{grad } \varphi^{0'} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum m \text{curl } a_a^1 + \sum m \text{curl } a^{1'}. \end{aligned} \right.$$

§ 4. Bewegungsgleichungen.

Wir gehen nun zur Aufstellung der *Bewegungsgleichungen* für das Molekülsystem über. Wenn auch für die Bewegung jedes Moleküls sowohl sein inneres elektrisches Feld, als auch seine mechanische Masse bestimmend sind, so kann dennoch durch Vergrößerung der letzteren die mechanische Trägheit beliebig stark ins Übergewicht gebracht und schließlich *allein* als maßgebend für die Bewegung betrachtet werden. Dies wollen wir im folgenden annehmen und für die Bewegungsgleichungen die *Lagrangeschen Gleichungen* ansetzen.

Es bedeute die Folge

$$q_1^k \dots q_\mu^k; \quad \dot{q}_1^k \dots \dot{q}_\mu^k$$

Lage- und Geschwindigkeit-Koordinaten des k^{ten} Moleküls, d. h. der zu diesem Molekül zusammengefaßten Elektronen.

Unter

$$Q_1^k \dots Q_\mu^k$$

sei das Komponentensystem der äußeren auf das k^{te} Molekül wirkenden elektromagnetischen Kraft verstanden. Intermolekulare Wirkungen mechanischer Natur schließen wir der Einfachheit halber aus. Bedeute t_k die mechanische kinetische Energie des k^{ten} Moleküls, u_k die potentielle,

$$(1) \quad l_k = t_k - u_k$$

die Lagrangesche Funktion. Da t_k homogen quadratisch in den Geschwindigkeiten, dagegen u_k von ihnen unabhängig ist, so besteht die Relation

$$(2) \quad \sum_i \frac{\partial l_k}{\partial \dot{q}_i^k} \dot{q}_i^k - l_k = t_k + v_k = \epsilon_k.$$

Das System der Lagrangeschen Gleichungen lautet nun, wenn ν die Anzahl der Moleküle bedeutet:

$$(3) \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial l_k}{\partial \dot{q}_i^k} - \frac{\partial l_k}{\partial q_i^k} = Q_i^k \quad \begin{matrix} i = 1, \dots, \mu, \\ k = 1, \dots, \nu. \end{matrix}$$

Da wir intermolekulare Wechselwirkung mechanischer Art ausgeschlossen haben, ist die gesamte Lagrangesche Funktion nach (1)

$$(4) \quad L = \sum_k l_k = \sum_k t_k - \sum_k u_k.$$

Von den q^k , \dot{q}^k ist aber nur l_k abhängig; wir können mithin das System (3) nach (4) auch in die Form setzen:

$$(5) \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i^k} - \frac{\partial L}{\partial q_i^k} = Q_i^k \quad \begin{matrix} i = 1, \dots, \mu, \\ k = 1, \dots, \nu. \end{matrix}$$

Nun besteht aber, nach einem bekannten Satze, wenn

$$(6) \quad W_{ka} = \int_k (t a_a - q \varphi_a) dv$$

das wechselseitige elektrokinetische Potential zwischen dem k^{ten} Molekül und dem Resthaufen bedeutet, die Formel

$$(6') \quad - \frac{d}{dt} \frac{\partial W_{ka}}{\partial \dot{q}_i^k} + \frac{\partial W_{ka}}{\partial q_i^k} = Q_i^{k,1})$$

1) Vgl. etwa H. A. Lorentz, Elektronentheorie. Enzyklop. d. math. Wiss. 5. p. 14.

Für (6) wollen wir unsere Approximation von § 3, also eine quadratische Funktion in den Geschwindigkeiten einführen.

Beachten wir, daß alsdann das elektrokinetische Potential der wechselseitigen Felder (19) in § 3

$$(7) \quad W = \sum_{kl} W_{kl} = \frac{1}{2} \sum_k W_{ka}$$

ist und daß W_{kl} allein von den Parametern des k^{ten} und l^{ten} Moleküls abhängt, so können wir (5) nach (6') und (7) in der Form schreiben

$$(8) \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial (W+L)}{\partial \dot{q}_i^k} - \frac{\partial (W+L)}{\partial q_i^k} = 0 \quad \begin{matrix} i = 1, \dots, \mu, \\ k = 1, \dots, \nu. \end{matrix}$$

Die Hamiltonsche Transformation

$$p_i^k = \frac{\partial (W+L)}{\partial \dot{q}_i^k}$$

ergibt nunmehr

$$(9) \quad \begin{cases} \frac{d p_i^k}{d t} = - \frac{\partial E}{\partial q_i^k} & i = 1, \dots, \mu, \\ \frac{d q_i^k}{d t} = \frac{\partial E}{\partial p_i^k} & k = 1, \dots, \nu, \end{cases}$$

wobei also nach (4), (2) und Formel (22) in § 3

$$(10) \quad \begin{cases} E = \sum_k \sum_i \frac{\partial (W+L)}{\partial \dot{q}_i^k} \dot{q}_i^k - (W+L) = \sum \varepsilon + \frac{1}{2} \sum \mathfrak{p} \operatorname{grad} \varphi_a^0 \\ \quad + \sum \mathfrak{p} \operatorname{grad} \varphi^{0'} + \frac{1}{2} \sum \mathfrak{m} \operatorname{curl} a_a^1 + \sum \mathfrak{m} \operatorname{curl} a^{1'} \end{cases}$$

ist, die Summen erstreckt über die Moleküle des vorgelegten Körpers.

Da wir im folgenden mit dem *Grenzfall* eines äußeren statischen Feldes rechnen werden, so sind in (10) die Vektoren

$$(11) \quad \begin{cases} \operatorname{grad} \varphi^{0'} = - \mathfrak{E}, \\ \operatorname{curl} a^{1'} = \mathfrak{H} \end{cases}$$

als *konstante Parameter* anzusehen. Die mechanische Energie des äußeren Systems werden wir weglassen, da es auf eine Konstante nicht ankommt.

Benutzen wir jetzt das Resultat der bekannten Zweizonenrechnung:

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \overline{\text{grad } \varphi_a^0} = \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}^1, \\ \overline{\text{curl } a_a^1} = \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M} \end{array} \right.$$

und die Bezeichnung

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} D_1 = -\text{grad } \varphi_a^0 - \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}, \\ D_2 = \text{curl } a_a^1 - \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M}, \end{array} \right.$$

wobei nach (12)

$$(14) \quad \overline{D_1} = 0, \quad \overline{D_2} = 0$$

ist, so ergibt sich nach (13)

$$(15) \quad \sum \mathfrak{p} \text{grad } \varphi_a^0 = - \sum \mathfrak{p} D_1 - \frac{4\pi}{3} \sum \mathfrak{p} \mathfrak{P}.$$

Nun ist \mathfrak{P} innerhalb eines physikalischen Volumendifferentials Δv konstant und $\sum \mathfrak{p}$, die Summe erstreckt über die Moleküle innerhalb Δv , ist gleich $\mathfrak{P} \cdot \Delta v$. Wir können also (15) auch in der Form schreiben (die letzte Summe erstreckt über alle Δv des Körpers)

$$(16) \quad \sum \mathfrak{p} \cdot \text{grad } \varphi_a^0 = - \sum \mathfrak{p} D_1 - \frac{4\pi}{3} \sum \mathfrak{P}^2 \Delta v.$$

Eine ähnliche Behandlung der übrigen Summen in (10) und der Übergang zu makroskopischen Integralen über den Körper K ergibt für (10) nach (11), (16)

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = \sum \varepsilon - \frac{2\pi}{3} \int_K \mathfrak{P}^2 dv - \int \mathfrak{P} \mathfrak{E} dv \\ + \frac{2\pi}{3} \int_K \mathfrak{M}^2 dv + \int \mathfrak{M} \mathfrak{H} dv \\ - \frac{1}{2} \sum \mathfrak{p} \cdot D_1 + \frac{1}{2} \sum \mathfrak{m} D_2 \end{array} \right.$$

In erster Näherung könnte man hierin die wechselseitige Wirkung zwischen den Elektronen des Körpers gegen das äußere Feld vernachlässigen. Wir hätten alsdann in (17) das

1) Wir lassen in diesen Formeln, welche für homogen isotrope Körper gelten, den Lorentzschen Faktor, der für das folgende eine unwesentliche Korrektur bedeuten würde, weg. Unter dem doppelten Strich sind Mittelwerte zu verstehen über Stellen, an welchen sich Moleküle befinden, innerhalb einer Volumenheit.

erste und dritte Integral und die beiden letzten Summen zu streichen. In *zweiter Näherung* wären in (17) die Integrale beizubehalten, die beiden Summen zu streichen¹⁾:

$$(18) \quad E = \sum_K \varepsilon - \int \mathfrak{P} \left(\mathfrak{E} + \frac{2\pi}{3} \mathfrak{P} \right) dv + \int \mathfrak{M} \left(\mathfrak{S} + \frac{2\pi}{3} \mathfrak{M} \right) dv.$$

Den folgenden Untersuchungen legen wir die zweite Näherung zugrunde.

Es möge noch hervorgehoben werden, daß Formel (18) auch für M.-Molekülsysteme gilt, welche den durch (6) in § 1 ausgedrückten Symmetriebedingungen nicht gehorchen. In der Tat: es käme dann, nach (10) in § 3 und (5) und (6) in § 1, zu (18) noch der Ausdruck

$$A = \sum \left(\frac{\partial a_x}{\partial x} \right)_0 \frac{d}{dt} \int \rho x^2 dv + \dots + \sum \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} \right)_0 \frac{d}{dt} \int S \rho xy dv + \dots$$

hinzu und in der benutzten zweiten Approximation wäre hierfür

$$(19) \quad A = \left(\frac{\partial a_x}{\partial x} \right)_0 \frac{d}{dt} \sum \int \rho x^2 dv + \dots$$

pro Volumeinheit zu setzen. Wegen Stationarität, die wir in folgenden stets voraussetzen, sind aber die Summen in (19) in der Zeit konstant, woraus also $A = 0$ folgt.

Die Verschiedenheit der Vorzeichen von beiden Integralen in (18) ist darin begründet, daß die Elektronentheorie die Symmetrie der elektrischen und magnetischen Größen aufgibt.

Wir wollen zuletzt die *erste Variation* von E berechnen. Es sollen Lage und Geschwindigkeit der Elektronen, bei *festen*

1) Die Vernachlässigung der beiden letzten Summen in (17) können wir uns folgendermaßen plausibel machen. Fassen wir, etwa in der ersten, Glieder mit einem gleichen p_k zusammen — ihre Anzahl sei n_k — so läßt sie sich ansetzen in der Form

$$\sum_k p_k \cdot n_k \cdot \frac{\sum D_1}{n_k}.$$

Wegen der großen Ungeordnetheit liegt es nun nahe anzunehmen, daß sich die Partialmittelwerte $\sum D_1 / n_k$, welche sich aus einer großen Anzahl von Gliedern zusammensetzen, nicht merklich von dem Gesamtmittelwert, also nach (14) von Null unterscheiden; wonach in (17) die vorletzte und ähnlich die letzte Summe gleich 0 zu setzen wäre.

Parametern des äußeren Feldes \mathfrak{E} , \mathfrak{H} , variiert werden. Wir haben nach (18)

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta E &= \delta \sum \varepsilon - \int \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right) \delta \mathfrak{P} dv \\ &\quad + \int \left(\mathfrak{H} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M} \right) \delta \mathfrak{M} dv. \end{aligned} \right.$$

Bedeutet also

$$f = f(q_1 \dots q_\mu \dot{q}_1 \dots \dot{q}_\mu)$$

die Verteilungsfunktion, so ist nach (11) in § 1

$$(20) \quad \mathfrak{P} = \int \mathfrak{p} f dq d\dot{q},$$

$$(21) \quad \mathfrak{M} = \int \mathfrak{m} f dq d\dot{q}$$

und mit Benutzung dieser Relationen ergibt sich für (19) die Form:

$$(22) \quad \delta E = \int \left[\varepsilon - \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right) \mathfrak{p} + \left(\mathfrak{H} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M} \right) \mathfrak{m} \right] \delta f dq d\dot{q} dv.$$

§ 5. Die Verteilungsfunktion.

Wir wenden uns jetzt zur Bestimmung der Verteilungsfunktion, welche den Mittelwertberechnungen beobachtbarer Größen zugrunde zu legen ist.

Dieselbe wird bekanntlich in der statistischen Mechanik durch ein Variationsprinzip gewonnen, nach welchem, wenn f die Verteilungsfunktion bedeutet,

$$(1) \quad - \int f \log f dq d\dot{q} dv$$

zu einem Maximum zu machen ist, mit den Nebenbedingungen

$$(2) \quad \int f dq d\dot{q} dv = N$$

(wobei N die Anzahl der Moleküle des Körpers ist) und

$$(3) \quad E = \text{konst.}^2)$$

1) Dieser Formel liegt die Annahme zugrunde, daß auch für die variierten Zustände die Relationen (12) gelten.

2) Die Beziehung dieses Variationsprinzips zur Theorie der Zeitgesamtheit hat neuerdings P. Hertz untersucht. Vgl. Gött. Nachr. 1913 und J. Kroo, Inaug.-Diss. p. 24—28.

Wir haben somit die erste Variation von (1) gleich 0 zu setzen:

$$(4) \quad \int (1 + \log f) \delta f dq d\dot{q} dv = 0,$$

woraus wegen den Nebenbedingungen (2), (3) mit Berücksichtigung von (22) in § 4

$$\int \left[1 + \log f + \lambda + \mu \left\{ \varepsilon - \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right) v + \left(\mathfrak{S} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M} \right) m \right\} \right] \delta f dq d\dot{q} dv = 0$$

folgt, für alle δf , unter λ, μ Lagrangesche Faktoren verstanden. Es muß mithin

$$1 + \log f + \lambda + \mu \{ \dots \} = 0$$

sein. Hieraus bestimmt sich f zu

$$(5) \quad f = a e^{-\mu \{ \dots \}},$$

wobei a eine neue Konstante bedeutet. Nun ist aber die Anzahl v der Moleküle pro Volumeneinheit nach (5)

$$(6) \quad v = \int f dq d\dot{q} = a \int e^{-\mu \{ \dots \}} dq d\dot{q}.$$

Wir haben also nach (5) und (6)

$$(7) \quad f = v \frac{e^{-\mu \left\{ \varepsilon - \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right) v + \left(\mathfrak{S} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M} \right) m \right\}}}{\int f e^{-\mu \{ \dots \}} dq d\dot{q}}.$$

Wenn mehrere Sorten von Molekülen vorhanden sind, so ist (1) zu ersetzen durch

$$- \sum_i \int f_i \log f_i dq^i d\dot{q}^i dv,$$

wobei der Index i auf die i^{te} Sorte bezogen ist. Das Variationsprinzip ergibt alsdann für jede Sorte

$$(8) \quad f_i = v_i \frac{e^{-\mu \left\{ \varepsilon_i - \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right) v_i + \left(\mathfrak{S} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M} \right) m_i \right\}}}{\int f_i e^{-\mu \{ \dots \}} dq^i d\dot{q}^i dv_i}.$$

Um schließlich die *Temperatur* einzuführen denken wir uns den Körper aus *zwei Sorten* von Molekülen zusammengesetzt: 1. aus Polarisation bzw. Magnetisierungsmolekülen; 2. aus neutralen Molekülen, für welche also

$$(9) \quad v = 0, \quad m = 0$$

ist. Sie mögen etwa starr, homogen und kugelförmig sein.

Da die Energie eines Moleküls zweiter Sorte

$$(10) \quad \epsilon_2 = \frac{m}{2} (u^2 + v^2 + w^2) + \frac{A}{2} (p^2 + q^2 + r^2)$$

ist (wenn m die Masse; u, v, w die Translationsgeschwindigkeiten des Schwerpunktes; A das Trägheitsmoment um einen Durchmesser; p, q, r die Winkelgeschwindigkeiten bedeuten), so haben wir nach (8), (9) und (10)

$$(11) \quad \overline{u^2} = \frac{\int e^{-\mu \epsilon_2} u^2 du \dots dr}{\int e^{-\mu \epsilon_2} du \dots dr} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\mu m}{2} u^2} u^2 du}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\mu m}{2} u^2} du} = \frac{1}{\mu m}.$$

Nach der üblichen Definition der absoluten Temperatur ist aber unter k die Plancksche Konstante verstanden, zu setzen:

$$(12) \quad \frac{m u^2}{2} = \frac{k T}{2}.$$

Wir haben mithin nach (11) und (12)

$$(13) \quad \frac{1}{\mu} = k T.$$

§ 6. Die Energieverteilung.

Wir haben in § 5 die Temperatur zur mittleren kinetischen Energie der translatorischen Bewegung der neutralen Moleküle in Beziehung gebracht, ohne näher auf die *Verteilung der Energie auf einzelne Freiheitsgrade* einzugehen. Dieses Problem möge jetzt nachgeholt werden.

Wir denken uns — der Einfachheit halber — unseren Körper aus einer Molekülsorte bestehen und berücksichtigen, daß die kinetische Energie eines Moleküls in die Form

$$(1) \quad t = \sum a_i p_i^2 \quad a_i = a_i(q)$$

gesetzt werden kann (unter den p die verallgemeinerten Impulsparameter verstanden), dagegen die potentielle Energie

$$u = u(q)$$

nur von den q abhängt und ferner, daß das molekulare magnetische Moment nach (3) in § 1 linear in den p ist, während p nach (2) in § 3 nur von den q abhängt. Hieraus folgt also

$$(2) \quad m \cdot \left(\mathfrak{S} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M} \right) = \sum b_i p_i, \quad b_i = b_i(q, \mathfrak{S}, \mathfrak{M})$$

und

$$(3) \quad u - p \cdot \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right) = c(q, \mathfrak{E}, \mathfrak{P}).$$

Der Exponent der Exponentenfunktion von (7) in § 5 hat mithin nach (1), (2), (3) die Form

$$(4) \quad -\mu \{ \dots \} = -\mu \left\{ \sum a_i p_i^2 + \sum b_i p_i + c \right\}.$$

Andererseits ergibt sich der von den Geschwindigkeiten abhängige Anteil der Gesamtenergie E des Körpers K pro Volumeneinheit nach (18) und (21) in § 4 und (1), (2) (da die wechselseitige Energie zwischen Körper und Außensystem

$$\int_{(K)} \mathfrak{M} \mathfrak{S} dv,$$

zur Hälfte dem Körper K zuzurechnen ist) zu

$$(5) \quad \left\{ \int t f dq d\dot{q} + \frac{1}{2} \mathfrak{M} \left(\mathfrak{S} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M} \right) \right. \\ \left. = \int \left(\sum_i a_i p_i^2 + \frac{1}{2} \sum b_i p_i \right) f dq d\dot{q}, \right.$$

wonach der Mittelwert für ein Molekül nach (5) und (7) in § 5, wenn wir die Integrationsveränderlichen q, \dot{q} auf Phasenparameter qp transformieren und

$$\frac{D(q, \dot{q})}{D(q, p)} = \Delta(q)$$

setzen, gleich ist:

$$\frac{\int e^{-\mu \sum (a_i p_i^2 + b_i p_i) - \mu c} \sum (a_i p_i^2 + \frac{1}{2} b_i p_i) dq d\dot{q} dv}{\int e^{\dots} dq d\dot{q} dv} \\ = \frac{\int e^{-\mu \sum (\dots) - \mu c} \sum (\dots) \Delta dq dp dv}{\int e^{\dots} \Delta dq dp dv}.$$

Die mittlere magnetische Energie, welche auf den ersten Freiheitsgrad fällt, ist infolgedessen:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\int e^{-\mu \sum (a_i p_i^2 + b_i p_i) - \mu c} (a_1 p_1^2 + \frac{1}{2} b_1 p_1) \Delta dq dp dv}{\int e^{-\mu \sum (a_i p_i^2 + b_i p_i) - \mu c} \Delta dq dp dv} \\
 & \int \left\{ \int e^{-\mu (a_1 p_1^2 + b_1 p_1)} dp_1 \int e^{-\mu (a_2 p_2^2 + b_2 p_2)} dp_2 \dots \right. \\
 & \left. \int e^{-\mu (a_1 p_1^2 + b_1 p_1)} (a_1 p_1^2 + \frac{1}{2} b_1 p_1) dp_1 \right\} e^{-\mu c} \Delta dq dv \\
 & = \frac{\int \left\{ \int e^{-\mu (\dots)} dp_2 \dots \right.}{\int \left\{ \int e^{-\mu (\dots)} dp_1 \right\} e^{-\mu c} \Delta dq dv}.
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Nun bestehen bekanntlich die Formeln:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ap^2 - bp} p^2 dp = e^{\frac{b^2}{4a}} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ap^2} p^2 dp + \frac{b^2}{4a^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ap^2} dp \right\}.
 \tag{6}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ap^2 - bp} p dp = -e^{\frac{b^2}{4a}} \frac{b}{2a} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ap^2} dp.
 \tag{7}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ap^2} p^2 dp = \frac{1}{2a} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ap^2} dp.
 \tag{8}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ap^2 - bp} dp = e^{\frac{b^2}{4a}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ap^2} dp.
 \tag{9}$$

Benutzt man also (6) und (7), so ergibt sich für das letzte innere Integral im Zähler der rechten Seite in der Gleichung (5)

$$e^{\frac{\mu b_1^2}{4a_1}} \cdot a_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu a_1 p_1^2} p_1^2 dp_1,$$

d. h. nach (8) und (9)

$$\frac{1}{2\mu} e^{\frac{\mu b_1^2}{4a_1}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu a_1 p_1^2} dp_1 = \frac{1}{2\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu (a_1 p_1^2 + b_1 p_1)} dp_1.$$

Es geht somit (5) über in:

$$\frac{1}{2\mu},$$

woraus sofort nach (13) in § 5 folgt, daß

$$= a_1 p_1^2 + \frac{1}{2} b_1 p_1 = \dots = a_\mu p_\mu^2 + \frac{1}{2} b_\mu p_\mu = \frac{1}{2} k T$$

ist.

Die kinetisch-magnetische Energie verteilt sich also gleichmäßig auf die einzelnen Freiheitsgrade. Die elektrische Energie verteilt sich dagegen im allgemeinen nicht gleichmäßig, wohl aber in speziellen Fällen, wenn z. B. die potentielle Energie homogen quadratisch ist, was der Fall ist, wenn die Elektronen an feste Gleichgewichtslagen gebunden sind, um die herum sie Schwingungen ausführen.

Auch die kinetische Energie allein ist im allgemeinen auf die einzelnen Freiheitsgrade nicht gleichmäßig verteilt.

Zweiter Teil.

Theorie der Dielektrizität.

§ 7. Polarisationselektronen.

Das Hauptproblem der Elektronentheorie der Dielektrika, welcher wir uns jetzt zuwenden, ist die Bestimmung des elektrischen Moments als Funktion der Feldstärke

$$(1) \quad \mathfrak{P} = \mathfrak{P}(\mathfrak{E}).$$

Wir werden uns auf homogene, unmagnetisierbare dielektrische Körper beschränken und zunächst den Weg der Dispersions-theorie beschreiten, welcher in der Spezialisierung des Elektronensystems jeder Molekel auf kleine Schwingungen, um eine stabile Gleichgewichtslage herum, besteht.

Wir wollen zunächst den einfachsten Fall betrachten, und zwar ein quasielastisch schwingendes Elektron, wie es in der elementaren Dispersionstheorie benutzt wird. In diesem Falle wird die kinetische bzw. potentielle Energie in der Form angesetzt

$$(2) \quad \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2),$$

$$(3) \quad \frac{g}{2} (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)$$

Wir haben also für die gesamte Energie, wenn wir den Dipol ruhend voraussetzen

$$(4) \quad \varepsilon = \frac{1}{2m} (p_1^2 + \dots) + \frac{g}{2} (q_1^2 + \dots).$$

Ferner ist das elektrische molekulare Moment durch

$$(5) \quad \begin{cases} v_x = e q_1, \\ v_y = e q_2, \\ v_z = e q_3 \end{cases}$$

gegeben. Das molekulare magnetische Moment setzen wir dagegen gleich 0:

$$(6) \quad m_x = m_y = m_z = 0.$$

Durch eine kinematische Bedingung ist dies erreichbar.¹⁾ Magnetisierungselektronen schließen wir aus.

Mit Rücksicht auf (4), (5) und (6) nimmt (7) in § 5 die Form an:

$$f = v e^{-\frac{g}{2kT}(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) - \frac{1}{2mkT}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \frac{e}{kT} \left\{ q_1 \left(\mathfrak{E}_x + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_x \right) + \dots \right\}} \cdot dq_1 \dots dp_3$$

und da nach Definition

$$\mathfrak{P} = \int v f dq dp$$

ist, so wird

$$\begin{aligned} \mathfrak{P}_x &= v e \frac{\int e^{-\frac{g}{2kT}(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) - \frac{1}{2mkT}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \frac{e}{kT} \left\{ q_1 \left(\mathfrak{E}_x + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_x \right) + \dots \right\}} \cdot dq_1 \dots dp_3}{\int e^{-\frac{g}{2kT}(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) - \frac{1}{2mkT}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \frac{e}{kT} \left\{ q_1 \left(\mathfrak{E}_x + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_x \right) + \dots \right\}} \cdot dq_1 \dots dp_3} \\ &= v e \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{g}{2kT} q_1^2 + \frac{e}{T} \left(\mathfrak{E}_x + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_x \right) q_1} q_1 dq_1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{g}{2kT} q_1^2 + \frac{e}{T} (\dots) q_1} dq_1}, \end{aligned}$$

wobei die Integration, da der Faktor von q_1^2 stets positiv und sehr groß ist, von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckt werden darf.

Mit Benutzung der Formeln (7) und (9) in § 6 geht die obige Formel über in

$$(7) \quad \mathfrak{P}_x = \frac{v e^3}{g} \left(\mathfrak{E}_x + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_x \right).$$

1) Ein geradliniger Oszillator erfüllt die Bedingung (6).

Hieraus folgt, wenn wir vektoriell schreiben (für die übrigen Komponenten ergeben sich ganz entsprechende Beziehungen):

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{\frac{g}{\nu e^2} - \frac{4\pi}{3}} \mathfrak{E},$$

also

$$\mathfrak{D} = \left(\frac{1}{4\pi} + \frac{1}{\frac{g}{\nu e^2} - \frac{4\pi}{3}} \right) \mathfrak{E},$$

d. h. für die Dielektrizitätskonstante ergibt sich:

$$(8) \quad \epsilon = \frac{1}{4\pi} + \frac{1}{\frac{g}{\nu e^2} - \frac{4\pi}{3}}.$$

Diese Formel ist mit der Lorentzschen identisch.

Wir haben die schwingenden Dipole in Ruhe vorausgesetzt, eine Annahme, welche für die Endformel unwesentlich ist, da \mathfrak{p} von der Bewegung unabhängig ist.

Sind mehrere Elektronenarten vorhanden, so haben wir

$$(9) \quad \mathfrak{P} = \sum_i \int f_i \nu_i dq^i dp^i,$$

wenn der Index i auf die i^{te} Sorte bezogen wird. Es ergeben sich dann für Gemische die bekannten Formeln.

§ 8. Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur.

Die Formel (8) des vorhergehenden Paragraphen zeigt *keine explizite* Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur, während eine solche erfahrungsmäßig, sogar im beträchtlichen Maße, festgestellt wurde. Wir stellen nun die Frage, ob sich mit Hilfe passender Modifikationen der Grundvorstellungen über den Bau der Polarisationselektronen diese explizite Abhängigkeit von der Temperatur herleiten läßt. Diese Frage ist bejahend zu beantworten: es genügt anzunehmen, daß außer den quasioelastisch schwingenden Molekülen (Elektronensysteme erster Art) auch Moleküle mit festem

molekularen Moment (Elektronensysteme zweiter Art) vorhanden sind.

Ein Molekül zweiter Art wollen wir uns als ein starres Gebilde, der Einfachheit halber von rotatorischer Symmetrie denken, welches wir außerdem noch den Bedingungen (1) und (4) von § 1 zu unterwerfen haben; es könnte z. B. aus zwei miteinander starr verbundenen Punktelektronen von gleicher und entgegengesetzter Ladung bestehen.

Da die potentielle Energie nur von den Konfigurationskoordinaten abhängt, so ist für jedes Molekül zweiter Art, wegen der vorausgesetzten Starrheit

$$(1) \quad u = \text{konst.}$$

Für die kinetische Energie haben wir

$$(2) \quad t = \frac{1}{2} \{m(u^2 + v^2 + w^2) + Ap^2 + Bq^2 + Cr^2\}.$$

Es bedeuten dabei p, q, r die Komponenten der instantanen Winkelgeschwindigkeit um eine durch den Mittelpunkt gehende Gerade nach den Achsen eines Koordinatensystemes $x'y'z'$, welches an das Molekül starr gebunden und in den Schwerpunkt und nach den Symmetrieachsen gelegt ist; u, v, w die Komponenten der Geschwindigkeit des Mittelpunktes der Molekel nach x', y', z' . Wir legen die Symmetrieachse in die z' -Achse, haben also:

$$(3) \quad A = B.$$

Bezeichnet man mit φ, ϑ, ψ die drei Eulerschen Winkel, welche das Koordinatensystem $x'y'z'$ gegen ein im Raume festes x, y, z festlegen, so ist:

$$(4) \quad \begin{cases} p = \dot{\vartheta} \sin \psi - \dot{\varphi} \sin \vartheta \cos \psi, \\ q = \dot{\vartheta} \cos \psi - \dot{\varphi} \sin \vartheta \sin \psi, \\ r = \dot{\psi} + \dot{\varphi} \cos \vartheta \end{cases}$$

und (2) geht nach (3) und (4) über in:

$$t = \frac{m}{2}(u^2 + \dots) + \frac{A}{2}(\dot{\vartheta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta) + \frac{C}{2}(\dot{\psi} + \dot{\varphi} \cos \vartheta)^2.$$

Die Phasenkoordinaten sind also, wenn sich ξ, η, ζ auf die Lage des Molekülmittelpunktes im xyz -Systeme bezieht:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{ll} q_1 = \xi & p_1 = \frac{\partial t}{\partial u} = m u, \\ q_2 = \eta & p_2 = \frac{\partial t}{\partial v} = m v, \\ q_3 = \zeta & p_3 = \frac{\partial t}{\partial w} = m w, \\ q_4 = \vartheta & p_4 = \frac{\partial t}{\partial \dot{\vartheta}} = A \dot{\vartheta}, \\ q_5 = \varphi & p_5 = \frac{\partial t}{\partial \dot{\varphi}} = A \sin^2 \vartheta \dot{\varphi} + C(\dot{\psi} + \dot{\varphi} \cos \vartheta) \cos \vartheta, \\ q_6 = \psi & p_6 = \frac{\partial t}{\partial \dot{\psi}} = C(\dot{\psi} + \dot{\varphi} \cos \vartheta). \end{array} \right.$$

Setzen wir ferner voraus, daß das molekulare Moment mit der Achse der rotatorischen Symmetrie zusammenfällt, d. h. mit der z' -Achse, dann haben wir (da die Richtungskosinusse von z' gegen x, y, z

sind)

$$\cos \varphi \sin \vartheta, \quad \sin \varphi \sin \vartheta, \quad \cos \vartheta$$

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} p_x = |p| \cos \varphi \sin \vartheta, \\ p_y = |p| \sin \varphi \sin \vartheta, \\ p_z = |p| \cos \vartheta, \end{array} \right.$$

wenn $|p|$ den absoluten Betrag des Momentes bedeutet.

Nach (8) in § 5, (1), (2) und (6) ist demnach für die Moleküle zweiter Art die Phasenverteilungsfunktion

$$f_2 = v_2 \frac{e^{-\frac{m}{2kT}(u^2 + \dots) - \frac{1}{2kT}(Ap^2 + \dots) + \frac{|p|}{kT} \left\{ \left(\mathfrak{A}_x + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{B}_x \right) \cos \varphi \sin \vartheta + \dots \right\}}}{\int \int e^{\dots} dq_1 \dots dp_6}$$

und für den bezüglichen Anteil \mathfrak{P}'' zu \mathfrak{P} folgt, vektoriell geschrieben:

$$\mathfrak{P}'' = v_2 \frac{\int \dots \int e^{-\frac{m}{2kT}(u^2 + \dots) - \frac{1}{2kT}(Ap^2 + \dots) + \frac{|p|}{kT} \{ \dots \}} p dq_1 \dots dp_6}{\int \dots \int e^{\dots} dq_1 \dots dp_6}$$

oder, da nach (6) p von den Koordinaten $q_1 q_2 q_3 p_1 p_2 p_3$ unabhängig ist:

$$(7) \quad \mathfrak{P}'' = v_2 \frac{\int \dots \int e^{-\frac{1}{2kT}(Ap^2 + \dots) + \frac{|p|}{kT} \{ \dots \}} p dq_4 \dots dp_6}{\int \dots \int e^{\dots} dq_4 \dots dp_6}$$

Aus (5) folgt aber

$$\frac{D(p_4 p_5 p_6)}{D(\dot{\vartheta} \dot{\varphi} \dot{\psi})} = A^2 C \sin^2 \vartheta$$

und (4) ergibt

$$\frac{D(p q r)}{D(\dot{\vartheta} \dot{\varphi} \dot{\psi})} = \sin \vartheta.$$

Es ist danach

$$(8) \quad \frac{D(p_4 p_5 p_6)}{D(p q r)} = A^2 C \sin \vartheta$$

und wir haben, wenn in (7) die Transformation der p_4, p_5, p_6 auf p, q, r ausgeführt wird, nach (5)

$$\mathfrak{P}'' = v_2 \frac{\int \dots \int e^{-\frac{1}{2kT}(Ap^2 + \dots) + \frac{|p|}{kT}(\dots)} p \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi dp dq dr}{\int \dots \int e^{\dots} \sin \vartheta d\vartheta \dots dr}$$

oder auch, da p nach (6) weder von den Winkelgeschwindigkeiten p, q, r noch von ψ abhängt:

$$(9) \quad \mathfrak{P}'' = v_2 \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\frac{|p|}{kT}(\dots)} p \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\dots} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi},$$

wobei die Integration nach ϑ von 0 bis π , nach φ von 0 bis 2π zu erstrecken ist. Richten wir nun das im Raume feste Koordinatensystem xyz etwa mit der z -Achse in die Richtung des Vektors $\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{E}$, so ist

$$\mathfrak{E}_x + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}_x = 0, \quad \mathfrak{E}_y + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}_y = 0,$$

und infolgedessen geht (9) über in

$$\mathfrak{P}'' = v_2 \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\frac{|p|}{kT}(\mathfrak{E}_x + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}_x) \cos \vartheta} p \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\dots} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}.$$

In der Komponentenzerlegung lautet \mathfrak{P}'' nach (6):

$$\mathfrak{P}_x'' = v_2 |p| \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\frac{|p|}{kT}} \left(\mathfrak{E}_x + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_x \right) \cos \vartheta \cos \vartheta \sin^2 \vartheta d\vartheta d\varphi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\frac{|p|}{kT}} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi},$$

$$\mathfrak{P}_y'' = v^2 |p| \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\frac{|p|}{kT}} \sin \vartheta \sin^2 \vartheta d\vartheta d\varphi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\frac{|p|}{kT}} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi},$$

$$\mathfrak{P}_z'' = v^2 |p| \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\frac{|p|}{kT}} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\frac{|p|}{kT}} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}.$$

Wegen

$$\int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi = 0, \quad \int_0^{2\pi} \sin \varphi d\varphi = 0$$

ist:

$$\mathfrak{P}_x'' = 0,$$

$$\mathfrak{P}_y'' = 0,$$

d. h. der Vektor \mathfrak{P} hat die Richtung von \mathfrak{E} . Für die dritte Komponente erhalten wir dagegen

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{P}_z'' &= v_2 |p| \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\frac{|p|}{kT}} \left(\mathfrak{E}_z + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_z \right) \cos \vartheta \cos \vartheta \sin^2 \vartheta d\vartheta d\varphi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\frac{|p|}{kT}} \left(\mathfrak{E}_z + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_z \right) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi} \\ &= v_2 |p| \frac{\int_{-1}^{+1} e^{\frac{|p|}{kT}} \left(\mathfrak{E}_z + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_z \right) x dx}{\int_{-1}^{+1} e^{\frac{|p|}{kT}} dx}. \end{aligned} \right.$$

Die Ausführung des Integrals in (10) ergibt schließlich, vektoriell geschrieben

$$(11) \quad \mathfrak{P}'' = v_2 |p| \left(\frac{1 + e^{-2\alpha}}{1 - e^{-2\alpha}} - \frac{1}{\alpha} \right),$$

wenn die Konstante

$$(12) \quad a \equiv \frac{|p|}{kT} \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right)$$

von Null verschieden ist.

Für genügend kleine a dürfen wir uns in der Potenzentwicklung:

$$(13) \quad \frac{\int_{-1}^{+1} e^{ax} x dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx} = \frac{1}{3} a + \dots$$

auf das erste Glied beschränken.

Es geht alsdann (11), nach (12) und (13), über in

$$\mathfrak{P}' = \frac{\nu_1 |p|^2}{3kT} \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right).$$

Die Moleküle erster Art ergeben aber nach (7) in § 7

$$\mathfrak{P}' = \frac{\nu_1 e^2}{g} \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right).$$

Wir haben also, da nach (9) in § 7:

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}' + \mathfrak{P}''$$

ist:

$$\mathfrak{P} = \left(\frac{\nu_1 e^2}{g} + \frac{\nu_2 |p|^2}{3kT} \right) \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right),$$

d. h. für die Dielektrizitätskonstante resultiert die Formel:

$$(14) \quad \epsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{1 - \frac{4\pi}{3} P},$$

wenn

$$P = \frac{\nu_1 e^2}{g} + \frac{\nu_2 |p|^2}{3Tk}$$

bedeutet.

Aus (14) folgt für den Clausius-Mosottischen Bruch:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\nu_1 e^2}{g} + \frac{1}{T} \cdot \frac{4\pi}{9} \frac{\nu_2 |p|^2}{k},$$

und wenn wir mehrere Sorten von Elektronen beider Art annehmen, ganz ähnlich:

$$(15) \quad \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum \frac{\nu_1 e^2}{g} + \frac{1}{T} \cdot \frac{4\pi}{9k} \sum \nu_2 |p|^2$$

oder

$$(16) \quad \frac{s-1}{s+1} \cdot T = aT + b,$$

wobei a und b die beiden aus (15) ersichtlichen Konstanten bedeuten. Die Formel (16), welche Herr Debye ohne Beweis mitgeteilt hat, scheint in manchen Fällen und gewissen Temperaturintervallen mit der Erfahrung übereinzustimmen. Auch lassen sich aus ihr einige interessante numerische Folgerungen ziehen, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann.¹⁾

Dritter Teil.

Theorie und Magnetismus.

§ 9. Diamagnetismus. Eindeutigkeitssatz.

Wir gehen jetzt zur Theorie des *Magnetismus* über und stellen uns die Aufgabe auf Grund der gewonnenen Verteilungsfunktion, ähnlich wie wir das elektrische Moment in Beziehung zur elektrischen Feldstärke brachten, jetzt die Funktion

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{M}(\xi)$$

nach der Relation (21) in § 4 zu berechnen. Um aber diese Funktion explizit angeben zu können, bedarf es einer besonderen Annahme über die *Form* und *Ladungsverteilung* der Magnetisierungsmoleküle, da das molekulare Moment m gegeben sein muß.

Man könnte vermuten, daß durch geeignete Spezialisierung der Moleküle jede Art des Magnetismus sich erzwingen ließe. Wir werden indes im folgenden ganz allgemein beweisen, daß für alle ξ stets

$$(1) \quad \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial \xi} < 0$$

ist, eine Ungleichung, aus der sofort die *Unmöglichkeit* des Paramagnetismus und Ferromagnetismus folgt, da für diese beiden Arten des Magnetismus die Magnetisierung mit wachsender Feldstärke wächst. Die Möglichkeit des Diamagnetismus liegt dagegen vor.

1) Vgl. P. Debye, Einige Resultate einer kinetischen Theorie des Isolatoren. Physik. Zeitschr. 1912.

Um (1) zu beweisen, führen wir die Verteilungsfunktion ein. Nach (21) in § 4 und (7) in § 5 ist

$$(2) \quad \mathfrak{M} = \nu \frac{\iint e^{F-mZ} m \, dq \, dp}{\iint e^{F-mZ} \, dq \, dp},$$

wenn wir die Bezeichnung F und Z

$$-\frac{e}{kT} + \frac{p}{kT} \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right) = F,$$

$$(3) \quad \frac{1}{kT} \left(\mathfrak{H} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M} \right) = Z$$

eingeführen.

Wir betrachten nun in (2) \mathfrak{H} als unabhängige und \mathfrak{M} als abhängige Veränderliche. Aus (2) folgt alsdann durch Differentiation nach \mathfrak{H} :

$$\frac{d\mathfrak{M}}{d\mathfrak{H}} = -\nu \frac{\iint e^{F-mZ} m \, dq \, dp - \left\{ \iint e^{F-mZ} m \, dq \, dp \right\}^2}{\left\{ \iint e^{F-mZ} \, dq \, dp \right\}^2} \cdot \frac{dx}{d\mathfrak{H}}$$

und hieraus mit Berücksichtigung von (3)

$$(4) \quad \frac{d\mathfrak{M}}{d\mathfrak{H}} = -\frac{J}{1 + \frac{4\pi}{3} J},$$

wobei

$$(5) \quad J = \frac{\nu}{kT} \frac{\iint e^{\dots} \, dq \, dp \iint e^{\dots} m^2 \, dq \, dp - \left\{ \iint e^{\dots} m \, dq \, dp \right\}^2}{\left\{ \iint e^{\dots} \, dq \, dp \right\}^2}$$

gesetzt ist.

Um (1) festzustellen, genügt es also nach (4) zu zeigen, daß J positiv ist, d. h. nach (5), daß stets:

$$(6) \quad \iint e^{\dots} \, dq \, dp \iint e^{\dots} m^2 \, dq \, dp - \left\{ \iint e^{\dots} m \, dq \, dp \right\}^2 = I > 0,$$

da ν , k und T immer positiv sind.

Die Richtigkeit von (6) sehen wir nun folgendermaßen ein. Zunächst berücksichtigen wir, daß das Produkt von Inte-

gralen als ein mehrfaches Integral geschrieben werden kann
Es ist dementsprechend

$$\begin{aligned} \iint e^{F-Zm} dq dp \iint e^{F-Zm} m^2 dq dp \\ = \iiint e^{F-Zm+F^*-Zm^*} m^{*2} dq dp dq^* dp^*, \end{aligned}$$

wenn wir neben q, p die Veränderlichen $q^* p^*$ einführen und mit oberen Sternen die funktionelle Abhängigkeit von $q^* p^*$ andeuten; und ferner ist

$$\left\{ \iint e^{\dots} m dq dp \right\}^2 = \iiint e^{F-\dots Zm^*} m m^* dq \dots dp^*.$$

Infolgedessen ist nach (6):

$$I = \int \dots \int e^{F-Zm+F^*-Zm^*} (m^{*3} - m m^*) dq \dots dp^*.$$

Ebensogut haben wir aber auch

$$I = \int \dots \int e^{F^*-Zm^*+F-Zm} (m^2 - m^* m) dq \dots dp^*.$$

Faßt man nun die beiden letzten Formeln zusammen, so folgt tatsächlich:

$$(7) \quad 2J = \int \dots \int e^{\dots} (m - m^*)^2 dq \dots dp^* > 0,$$

da der Integrand stets positiv ist.

Überblickt man nun die Voraussetzungen, welche der Herstellung unserer Verteilungsfunktion zugrunde liegen und schält man die wesentlichen von den unwesentlichen ab, so findet man, daß die in § 3 präzierte „Quasistationaritätshypothese“ und die zugrunde gelegten Lagrangeschen Gleichungen jenen Unmöglichkeitssatz zur Folge haben; daß dagegen keine wesentliche Rolle hierbei unseren übrigen Annahmen zuzumessen ist.

Da nun außerhalb des Bodens jener Quasistationaritätshypothese die Strahlung zum Ausdruck käme und den nicht-konservativen Charakter der Differentialgleichungen der Bewegung bedingen würde, so folgt daraus, daß Paramagnetismus und Ferromagnetismus außerhalb des Rahmens konservativer Systeme (also auch statistisch-mechanischer Prinzipien) liegen. Die Beziehung (2), welche wir nach (3) in der Form:

$$\Phi(\mathfrak{S}, Z) = \mathfrak{S} + \frac{4\pi}{3} \nu \frac{\iint e^{F-mZ} m dq dp}{\iint e^{F-mZ} dq dp} - kT \cdot Z = 0$$

ansetzen können, dient zur Bestimmung von \mathfrak{M} als Funktion von \mathfrak{H} , und zwar ergibt sich hierfür stets eine eindeutige Funktion:

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{M}(\mathfrak{H}).$$

Aus einem bekannten Satze der Theorie der impliziten Funktionen folgt nämlich, da sich $\partial \Phi / \partial Z$ zu

$$\frac{\partial \Phi}{\partial Z} = - \frac{\nu}{T} \frac{\iint e^{\dots} m^2 dq dp \int e^{\dots} dq dp - \left\{ \iint e^{\dots} m dq dp \right\}^2}{\left\{ \iint e^{\dots} dq dp \right\}^2} - kT$$

ergibt, mithin nach (6) jedenfalls nirgends gleich Null wird, daß die Lösung der impliziten Funktion Φ :

$$Z = \varphi(\mathfrak{H})$$

eine eindeutige Funktion ist. Daher muß auch nach (3)

$$\mathfrak{M} = \frac{3}{4\pi} (kT \cdot \varphi(\mathfrak{H}) - \mathfrak{H})$$

eindeutig in \mathfrak{H} sein.

§ 10. Kugelförmige Moleküle.

Die Magnetisierungsfunktion (2) in § 9 enthält selbst eine noch unbekannte Funktion m , die nach (3) in § 1 erst bekannt ist, wenn Ladungsverteilung und Form der Moleküle gegeben sind. Im folgenden werden wir den Fall starrer, homogener, homogen geladener Rotationsellipsoide untersuchen; der Fall allgemeiner Ellipsoide würde kein wesentlich verschiedenes Resultat ergeben. Durch entsprechende Spezialisierung der Formeln wird auch der Fall der Kugel folgen.

Um zunächst die vorausgesetzten Bedingungen (1), (4) in § 1 zu gewährleisten (von den Bedingungen (6) § 1 haben wir uns in § 4 befreit), denken wir uns jedes Ellipsoid mit einer homogenen und entgegengesetzt gleich geladenen Kugelfläche umgeben, welche mit genügend großer Masse behaftet sei, um von ihrer Rotation absehen zu dürfen.

Bedeutend p, q, r die Komponenten der Winkelgeschwindigkeit nach den Achsen $x' y' z'$ eines Koordinatensystems, welches, starr mit dem Molekül verbunden, in den Mittelpunkt und nach den Hauptachsen verlegt ist (z' falle in die Symmetrieachse); u, v, w die Geschwindigkeiten des Schwerpunktes, so ist nach (3) in § 1:

$$m_{x'} = \frac{p}{2c} \int (y'^2 + z'^2) \rho \, dv$$

$$\dots\dots\dots$$

Führt man die Bezeichnungen

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} A' = B' = \frac{1}{2c} \int (y'^2 + z'^2) \rho \, dv, \\ C' = \frac{1}{2c} \int (x'^2 + y'^2) \rho \, dv \end{array} \right.$$

ein, so wird

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} m_{x'} = A' p, \\ m_{y'} = B' q, \\ m_{z'} = C' r. \end{array} \right.$$

Wir werden im folgenden die Komponenten von m nach der z -Achse (eines im Raume festen Systems xyz) brauchen. Benutzen wir die drei Eulerschen Winkel φ , ϑ , ψ zur Festlegung von $x'y'z$ gegen xyz , so ist:

$$(3) \quad m_z = m_{x'} \cos \varphi \sin \vartheta + m_{y'} \sin \varphi \sin \vartheta + m_{z'} \cos \vartheta.$$

Man hat somit nach (7) in § 5, (1) und (2) in § 8, wenn wir unter m die mechanische Masse des Moleküls, unter A, B, C seine Hauptträgheitsmomente verstehen, ferner die z -Achse des im Raume festen Koordinatensystems in die Richtung des Vektors $\mathfrak{S} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M}$ legen und die Phasenkoordinaten

$$\frac{\partial t}{\partial \vartheta} \quad \frac{\partial t}{\partial \varphi} \quad \frac{\partial t}{\partial \psi}$$

auf p, q, r transformieren:

$$(4) \quad \mathfrak{M}_z = \nu \frac{\int \dots \int e^{-\frac{m}{2kT}(u^2 + \dots) - \frac{1}{2kT}(Ap^2 + \dots) - \frac{1}{kT}(\mathfrak{S}_z + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{M}_z)m_z} m_z \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \dots d\psi dp \dots dr du \dots dv}{\int \dots \int \sin \vartheta \cdot d\vartheta \dots dv}$$

Da m_z nach (3) von den u, v, w, ψ unabhängig ist, so vereinfacht sich (4) zu:

$$(5) \quad \mathfrak{M}_z = \nu \frac{\int \dots \int e^{-\frac{1}{2kT}(A(p^2 + q^2) + Cr^2) - \frac{1}{kT}(\mathfrak{S}_z + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{M}_z)m_z} m_z \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, dp \, dq \, dr}{\int \dots \int e^{\dots} \sin \vartheta \, d\vartheta \dots dr}$$

1) Vgl. die Formeln (4), (5) und (8) in § 8.

Setzen wir hierin (2) und (3) ein, so wird:

$$\mathfrak{M}_z = \nu \frac{\iint \left[\int_e -\frac{A}{2kT} p^2 - \frac{A'}{kT} \left(\mathfrak{S}_z + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M}_z \right) \cos \varphi \sin \vartheta \cdot p \right.}{\iint \left[\int_e \dots \dots \dots dp \cdot \int_e \dots \dots \dots dq \int_e \dots \dots \dots dr \right] A' \sin^2 \vartheta \cos \varphi d\vartheta d\varphi} \\ + \dots \dots \dots \\ + \dots \dots \dots$$

Die beiden anderen nur angedeuteten Glieder haben eine ganz ähnliche Form. Die Integration nach pqr dürfen wir von $-\infty$ bis ∞ ausgedehnt denken, da jedenfalls in den Exponenten die Faktoren von p^2 , q^2 , r^2 sehr klein und positiv sind. Wenden wir nun die Formeln (7) und (9) in § 6 an, so ergibt sich

$$\mathfrak{M}_z = -\nu \left(\mathfrak{S}_z + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M}_z \right) \frac{\iint_e \left[\frac{1}{2kT} \left(\mathfrak{S}_z + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M}_z \right)^2 \left(\frac{A'^2}{A} (\cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta + \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta) + \frac{C'^2}{C} \cos^2 \vartheta \right) \right.}{\left\{ \frac{A'^2}{A} (\cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta + \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta) + \frac{C'^2}{C} \cos^2 \vartheta \right\} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi} \\ \left. \frac{\iint_e \dots \dots \dots \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{\iint_e \dots \dots \dots \sin \vartheta d\vartheta d\varphi} \right)$$

oder schließlich, da

$$\cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta + \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta = 1 - \cos^2 \vartheta$$

ist:

$$\mathfrak{M}_z = -\nu \left(\mathfrak{S}_z + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M}_z \right) \frac{\iint_e \frac{1}{2Tk} (\dots)^2 \left\{ \frac{A'^2}{A} + \left(\frac{C'^2}{C} - \frac{A'^2}{A} \right) \cos^2 \vartheta \right\}}{\iint_e \dots \dots \dots \sin \vartheta d\vartheta d\varphi} \frac{\left\{ \frac{A'^2}{A} + \left(\frac{C'^2}{C} - \frac{A'^2}{A} \right) \cos^2 \vartheta \right\} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{\iint_e \dots \dots \dots \sin \vartheta d\vartheta d\varphi},$$

d. h.

$$(5) \quad \mathfrak{M}_z = -\nu \left(\mathfrak{S}_z + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M}_z \right) \left\{ \frac{A'^2}{A} + \left(\frac{C'^2}{C} - \frac{A'^2}{A} \right) \frac{\int_0^1 e^{ax^2} x^2 dx}{\int_0^1 e^{ax^2} dx} \right\},$$

wenn man Zulässiges weghebt, als Integrationsveränderliche

$$x = \cos \vartheta$$

eingführt und die Bezeichnung

$$(6) \quad \alpha = \frac{1}{2Tk} \left(\mathfrak{S}_z + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M}_z \right)^2 \left(\frac{C'^2}{C} - \frac{A'^2}{A} \right)$$

benutzt.

Hingegen muß wegen Isotropie und aus Symmetriegründen

$$\mathfrak{M}_y = 0, \quad \mathfrak{M}_z = 0$$

sein. Die Rechnung bestätigt dies.

Für den Fall der Kugel, welchen wir zuerst betrachten wollen, folgt sofort aus (5), da wegen Symmetrie

$$A = C, \quad A' = C'$$

sein muß:

$$(7) \quad \mathfrak{M} = -v \frac{A'^2}{A} \left(\mathfrak{S} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M} \right),$$

also vektoriell geschrieben

$$(8) \quad \mathfrak{M} = - \frac{a}{1 + \frac{4\pi}{3} a} \mathfrak{S},$$

falls die Bezeichnung

$$(9) \quad a = v \frac{A'^2}{A}.$$

Für die Suszeptibilität

$$\kappa = \frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{S}}$$

ergibt sich also

$$(10) \quad \kappa = - \frac{a}{1 + \frac{4\pi}{3} a}.$$

Setzen wir nun Volumladung (e) der rotierenden Kugel voraus (Radius r), so ist nach (1)

$$(11) \quad A' = \frac{1}{5} \frac{e}{c} r^2.$$

Führen wir also in (9) das mechanische Trägheitsmoment der rotierenden Kugel (Masse = m)

$$(12) \quad A = \frac{2}{5} m r^2$$

ein, so wird nach (9), (11), (12)

$$a = \frac{v}{10} \frac{e^2}{m c^3} \cdot r^2.$$

Nun ist die Dichte des Körpers

$$(13) \quad d = v M m_H,$$

wenn M sein Molekulargewicht und m_H die Masse des Wasserstoffatoms ist. Wir haben demnach

$$(14) \quad a = \frac{d}{10} \frac{r^2}{M} \eta \cdot \eta_H,$$

wobei gesetzt wurde

$$(15) \quad \eta = \frac{e}{m \cdot c}, \quad \eta_H = \frac{e}{m_H \cdot c}$$

Da die Messungen der diamagnetischen Suszeptibilität χ Zahlen von der Größenordnung 10^{-4} ergeben, so muß nach (10) a von derselben Größenordnung sein. Vernachlässigen wir also $(4\pi/3)a$ gegen 1, so folgt aus (10) und (14) für die spezifische Suszeptibilität

$$(16) \quad \chi = \frac{\chi}{d} = - \frac{1}{10} \frac{r^2}{M} \eta \cdot \eta_H.$$

Die Rechnungen dieses Paragraphen lassen sich auch auf den Fall mehrerer Sorten von monoelektronischen Molekülen, oder auf den Fall polyelektronischer Moleküle übertragen. In diesen beiden Fällen besteht noch immer Formel (10); nur ist im ersten Falle

$$a = \sum_i v_i \frac{A_i'^2}{A_i}$$

zu setzen, die Summe erstreckt über alle Sorten, im zweiten Falle dagegen (wenn wir intramolekulare Wechselwirkungen vernachlässigen)

$$(17) \quad a = v \sum_i \frac{A_i'^2}{A_i},$$

wobei über alle Elektronen einer Molekel zu summieren ist.

Im letzteren Falle ist, wenn sich in einem Molekül P gleiche Elektronen befinden, nach (17)

$$a = v P \frac{A'^2}{A}$$

und statt (16) haben wir also

$$(18) \quad \chi = - \frac{P}{10} \frac{r^2}{M} \eta \cdot \eta_H.$$

Bedeutet p die Anzahl der Elektronen pro Atom, μ das Atomgewicht, n die Anzahl der Atome im Molekül, so ist

$$(19) \quad \begin{cases} P = p \cdot n, \\ M = \mu \cdot n. \end{cases}$$

Formel (18) geht demnach über in

$$\chi = - \frac{p}{10} \frac{r^2}{\mu} \eta \eta_H.$$

Auf die zahlenmäßige Diskussion dieser Formel kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

§ 11. Ellipsoide.

In diesem Falle gilt Formel (5) in § 11, eine Beziehung, aus welcher sich (nach dem in § 9 bewiesenen allgemeinen Satze) die Magnetisierung als *eindeutige Funktion der Feldstärke* ergibt. Das Gesetz ist aber nicht mehr, wie im Falle der Kugel, linear.

Entwickeln wir

$$\frac{\int_0^1 e^{\alpha x^2} x^2 dx}{\int_0^1 e^{\alpha x^2} dx}$$

nach Potenzen von α

$$\frac{1}{3} + \dots$$

und vernachlässigen wir Glieder zweiter und höherer Ordnung, so geht (5) in § 10 über in

$$\mathfrak{M}_z = - \nu \left(\mathfrak{H}_z + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M}_z \right) \frac{2 \frac{A'^2}{A} + \frac{C^2}{C}}{3},$$

woraus für die Suszeptibilität

$$\chi = - \frac{\nu \frac{2 \frac{A'^2}{A} + \frac{C^2}{C}}{3}}{1 + \frac{4\pi}{3} \nu \frac{2 \frac{A'^2}{A} + \frac{C^2}{C}}{3}}$$

folgt.

§ 12. Dipole.

Im Falle der Kugel und des Ellipsoids hat sich keine explizite Abhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität von der Temperatur ergeben. Die Erfahrung hat ein solches Ver-

halten für manche Körper bestätigt.¹⁾ Aber auch Variabilität mit der Temperatur besteht in gewissen Fällen, wie neuere Messungen erwiesen haben. Andererseits kommt die statistische Methode gerade in solchen Fällen, in welchen die Temperatur als Parameter in den Endformeln auftritt, zur vollen Geltung. Es erscheint somit wünschenswert auch den Fall eines Modelles zu untersuchen, welcher explizite *Temperaturabhängigkeit* ergibt. Im folgenden soll gezeigt werden, daß schwingende Dipole diese Eigenschaft besitzen.

Da ein Dipol als ein Magnetisierungsmolekül aufgefaßt werden darf, für welches

$$(1) \quad p \neq 0$$

ist, also die Bedingung (4') von § 1 nicht besteht, so muß untersucht werden, ob sich die Verteilungsfunktion, deren Herleitung jene Bedingung zugrunde lag, ungeändert auf den hier zu betrachtenden Fall überträgt.

Wir bemerken zunächst, daß für makroskopisch statische Felder, mit welchen wir es hier durchweg zu tun haben, die Unterdrückung der Bedingung (4') (sie soll den Vektorcharakter von \mathfrak{M} gewährleisten) mit keinerlei Schwierigkeiten verbunden ist. Denken wir uns in der Tat an jedes Molekül irgend zwei zueinander parallele Koordinatensysteme $0xyz$, $0'x'y'z'$ starr gebunden (sie sind instantan als ruhend zu denken und relativ zu jedem Molekül in derselben Lage angebracht) und bedeutet r_0 den Radiusvektor von $0'$ nach 0 , so ist offenbar nach Definition des molekularen magnetischen Momentes

$$m' = m + [r_0 \dot{p}]$$

und hieraus folgt

$$(2) \quad \mathfrak{M}' = \overline{m'} = \overline{m} + [r_0 \overline{\dot{p}}].$$

Da nun für makroskopisch statischen Zustand

$$(3) \quad \overline{\dot{p}} = \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} = 0$$

ist, so haben wir also nach (2)

$$\mathfrak{M}' = \mathfrak{M}.$$

1) Eine zusammenfassende Diskussion des Erfahrungsmaterials findet man bei: Holm, Arkiv f. Mat. Stockholm 1912.

Auch die unter Ausschluß der Leitungselektronen und für makroskopisch statische Felder geltende Beziehung

$$\frac{e \mathbf{v}}{c} = \text{curl } \mathfrak{M},$$

welche gewöhnlich unter den Voraussetzungen (4) und (4') von § 1 hervorgeleitet wird, besteht noch immer für M -Moleküle, für die (1) gilt (wegen (3), wie leicht etwa nach der Methode von Abraham¹⁾ festzustellen ist). Die Grundgleichungen für das makroskopisch statische Feld bleiben also ungeändert. Schließlich bemerken wir, daß auch an der Verteilungsfunktion (7) in § 5 nichts zu ändern ist. Wir haben zwar in § 3 von der Bedingung (4) § 1 Gebrauch gemacht, gilt aber (1), so kommen, wie leicht festzustellen ist, zu (18) in § 4 noch die Glieder (19) § 4 und andere von ähnlichem Typus, welche indes insgesamt in der benutzten Aproximation zu streichen sind, ähnlich wie in dem am Schluß von § 4 angeführten Falle.

Denken wir uns nun innerhalb jeder Molekel einen Dipol, so ist für die potentielle Energie eines Moleküls

$$(4) \quad \frac{h}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$$

zu setzen, unter ξ , η , ζ die Komponenten der Verschiebung (aus der Ruhelage) des schwingenden Elektrons verstanden, nach den Achsen x , y , z eines den Untersuchungen zugrunde liegenden Koordinatensystems.

Die Berücksichtigung der Translationsgeschwindigkeiten würde in der Endformel für \mathfrak{M} keine Änderung herbeiführen, da m von ihnen unabhängig ist. Wir wollen dementsprechend annehmen, daß die Moleküle ruhen und setzen also für die kinetische Energie einer Molekel

$$(5) \quad \frac{m}{2} (\dot{\xi}^2 + \dot{\eta}^2 + \dot{\zeta}^2).$$

Legen wir die z -Achse in Richtung des Vektors

$$\mathfrak{P} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M}$$

und führen wir die Konstanten

$$(6) \quad m' = \frac{m}{2kT}, \quad h' = \frac{h}{2kT}, \quad Z = \frac{e}{2ekT} \left(\mathfrak{P}_z + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{M}_z \right)$$

1) Vgl. W. Abraham, Theorie der Strahlung. p. 250. Leipzig 1908.

und das molekulare Moment nach der Formel

$$(7) \quad m_s = \frac{e}{2c} (\xi \dot{\eta} - \eta \dot{\xi})$$

ein, so wird nach (7) und (13) in § 5, (21) § 4 und (4)–(7) dieses Paragraphen¹⁾

$$(8) \quad \mathfrak{M}_s = \frac{ve}{2c} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-[m'(\xi^2 + \dots) + h'(\xi^2 + \dots) + Z'(\xi \dot{\eta} - \eta \dot{\xi})]} (\xi \dot{\eta} - \eta \dot{\xi}) d\xi \dots d\dot{\xi}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-[\dots]} d\xi \dots d\dot{\xi}},$$

wobei die Integrationen zwischen unendlichen Grenzen erstreckt werden dürfen, da die Faktoren m' und h' positiv und als sehr groß anzusehen sind.

Berücksichtigen wir jetzt, daß

$$\overline{\xi \dot{\eta}} = \frac{\int e^{-[\dots]} \xi \dot{\eta} d\xi \dots}{\int e^{-[\dots]} d\xi \dots} = \frac{\int \left\{ \int e^{-m' \dot{\eta}^2 - Z' \xi \cdot \dot{\eta}} \xi \dot{\eta} d\dot{\eta} \right\} e^{-h' \xi^2} d\xi}{\int \left\{ \int e^{-\dots} d\dot{\eta} \right\} e^{-\dots} d\xi}$$

ist, eine Gleichung, die nach Formel (7) und (9) § 6 in

$$\overline{\xi \dot{\eta}} = -\frac{Z'}{2m'} J$$

übergeht, wobei

$$(9) \quad J = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(h' - \frac{Z'^2}{4m'}\right) \xi^2} d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\dots} d\xi}$$

gesetzt wurde und daß ähnlich die Relation

$$\overline{\eta \dot{\xi}} = \frac{Z'}{2m'} J$$

besteht, so nimmt (8) die Gestalt an

$$(10) \quad \mathfrak{M}_s = -\frac{ve}{2c} \frac{Z'}{m'} J.$$

1) Wir setzen hierbei $\mathfrak{E} = 0$. Die Verteilungsfunktion ergibt alsdann, wie leicht festzustellen ist, daß im magnetischem Felde, mit Vernachlässigung Glieder höherer Ordnung, auch $\mathfrak{B} = 0$ ist.

Es ist hierbei h' als sehr groß gegen

$$\frac{Z'^2}{4 m'}$$

anzusehen. Wir haben nach (9) und (8) in § 6.

$$(11) \quad J = \frac{1}{2} \frac{1}{h' \left(1 - \frac{Z'^2}{4 h' m'}\right)} = \frac{1}{2 h'} + \frac{1}{8 h'^2 m'} Z'^2 + \dots$$

Nach (10) und (11) erhalten wir also, wenn wir uns rechterhand auf das in Z' lineare Glied beschränken

$$\mathfrak{M}_z = - \frac{\nu e}{2 c} \frac{Z'}{m'} \frac{1}{2 h'}$$

oder nach (6) vektoriell geschrieben

$$\mathfrak{M} = - \frac{\nu e^2 k}{2 c^2 m h} T \left(\mathfrak{S} + \frac{4 \pi}{3} \mathfrak{M} \right).$$

Für die Suszeptibilität resultiert hieraus, falls wir den Faktor vor der Klammer rechterhand gegen 1 vernachlässigen¹⁾ die Formel

$$\chi = - \nu \cdot \frac{e^2 k T}{2 c^2 m h}.$$

Denkt man sich in einer Molekel P Dipole, so findet man ganz ähnlich

$$(12) \quad \chi = - \nu \cdot P \cdot \frac{e^2 k T}{2 c^2 m h},$$

wenn man Wechselwirkungen zwischen Dipolen einer Molekel vernachlässigt. Für die spezifische Suszeptibilität resultiert schließlich aus (12) mit Benutzung der Relationen (13), (15) und (19) in § 10

$$\chi = - p \cdot \frac{\eta \eta_H}{\mu} \frac{k}{2 h} T.$$

Auf die zahlenmäßige Diskussion dieser Formel kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

1) Vgl. die analoge Überlegung in § 10.

(Eingegangen 15. September 1913.)

20. U
niehu

D
ist ein
den ela
worden
ist we
freque
stante
Ich w
schied
dersell
tischer
gleich
thermi
empiri

W
v =
D =
A =
q =
V =
A

(1a)

wo es
Verfas
gehend

1)
1912 un
2)

20. *Über Frequenzberechnungen und einige Beziehungen zwischen elastischen und thermischen Konstanten der festen Elemente;*

von C. E. Blom.

Durch die neuen Untersuchungen über spezifische Wärme¹⁾ ist ein enger Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und den elastischen Eigenschaften der verschiedenen Körper festgelegt worden. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme ist wesentlich nur von einer Materialkonstante, der Atomfrequenz, bestimmt. Auf verschiedenen Wegen ist diese Konstante aus elastischen und thermischen Daten berechnet worden. Ich will hier eine orientierende Zusammenstellung der verschiedenen Frequenzformeln machen und durch Vergleichung derselben die Bedingungen suchen, unter welchen sie zu identischen Resultaten führen können. Durch einen solchen Vergleich erhalten wir auch Beziehungen zwischen elastischen und thermischen Konstanten, die früher auf anderen Wegen, teils empirisch, gefunden worden sind.

Wir wollen folgende Bezeichnungen verwenden:

ν = Atomfrequenz.

D = Direktionskraft.

A = Atomgewicht.

ϱ = spez. Gewicht.

V = Atomvolumen.

T_s = absolute Schmelztemperatur.

α = linearer Ausdehnungskoeffizient.

K = Kompressibilität.

c_p und c_v = Atomwärme.

Als Grundgleichung gilt die einfache Pendelformel²⁾

$$(1a) \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{A}},$$

wo es auf eine Berechnung von D ankommt. Die verschiedenen Verfasser haben hierbei folgende Formeln gefunden. Die eingehenden Größen sind in C.G.S.-Einheiten ausgedrückt.

1) Vgl. die Berichte von A. Eucken, *Jahrb. d. Radioaktiv.* 8. p. 489. 1912 und A. Wigand, *l. c.* 10. p. 54. 1913.

2) A. Eucken, *l. c.* p. 503.

1. Einstein.¹⁾

$$(1) \quad \begin{cases} D = \text{Konst.} \frac{V^{1/2}}{K}, \\ \nu = 3,3 \cdot 10^7 \cdot A^{-1/2} \cdot \rho^{-1/2} \cdot K^{-1/2}. \end{cases}$$

Bezüglich der Zahlenkonstanten siehe unten.

2. Lindemann²⁾, unter besonderen Annahmen über den Schmelzprozeß

$$(2) \quad \begin{cases} D = \text{Konst.} \frac{T_s}{V^{2/3}}, \\ \nu = 3,1 \cdot 10^{12} \cdot \sqrt{\frac{T_s}{A \cdot V^{2/3}}}. \end{cases}$$

3. Alterthum³⁾ hat durch Dimensionalbetrachtungen

$$(3) \quad \begin{cases} D = \text{Konst.} \frac{1}{a V^{1/2}}, \\ \nu = 4,2 \cdot 10^{11} \cdot \sqrt{\frac{1}{A \cdot a V^{1/2}}}. \end{cases}$$

gefunden.

4. Benedicks⁴⁾ setzt D proportional dem inneren Drucke nach van der Waals Zustandsgleichung

$$(4) \quad \begin{cases} D = \text{Konst.} \frac{R}{3aV}, \\ \nu = 6,3 \cdot 10^{11} \sqrt{\frac{p}{a}}. \end{cases}$$

Die Direktionskraft ist von den Dimensionen $\left[\frac{\text{Kraft}}{\text{Länge}} \right]$, der innere Druck aber hat die Dimensionen $\left[\frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} \right]$. Durch eine kleine Modifikation können wir aber leicht einen Ausdruck von richtigen Dimensionen finden.

Wir wollen annehmen, daß folgende Größen für den Wert von ν bestimmend sind: 1. die Masse des Atoms, 2. der Atomabstand und 3. der innere Druck, welchen wir gleich $R/3aV$ setzen, wo wir für R den für den Gaszustand geltenden Zahlenwert ($8,3 \cdot 10^7$ erg) annehmen. Rechnen wir außerdem

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 34. p. 170. 1911; 35. p. 679. 1911; E. Grüneisen, l. c. 39. p. 291. 1912.

2) F. A. Lindemann, Phys. Zeitschr. 11. p. 609. 1911; E. Grüneisen, l. c. p. 299.

3) H. Alterthum, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 68. 1913.

4) C. Benedicks, Ann. d. Phys. 42. p. 154. 1913.

mit einer Atomzahl pro Mol gleich $6 \cdot 10^{23}$, erhalten wir nach Einstein ¹⁾

$$\nu = \text{Konst.} \sqrt{\frac{1}{A \alpha V^{1/3}}},$$

welche Formel ja mit der von Alterthum abgeleiteten (3) identisch ist. Als Zahlenwert der Konstante ergibt sich $4,4 \cdot 10^{11}$, welcher in guter Übereinstimmung mit dem aus kalorimetrischen Daten berechneten Werte $4,2 \cdot 10^{11}$ steht. ²⁾

4a. Benedicks ³⁾ hat auch folgende Näherungsformel berücksichtigt

$$\nu = \text{Konst.} \frac{\sqrt{e}}{A}.$$

Betreffs dieser Formel gilt, daß sie zwar einfach ist, daß sie aber nur einen sehr rohen Näherungswert gibt. Begründet ist sie auch nur auf dem in allererster Annäherung vorhandenen Parallelismus zwischen Härte und Atomkonzentration ($1/V$). ⁴⁾ Eigentlich gilt ein solcher Parallelismus nur bei verwandten Elementen und auch hier nur annähernd. ⁵⁾

5. In Verbindung mit seinen Untersuchungen über die Zustandsgleichung für den festen Körper hat E. Grüneisen ⁶⁾ neuerdings

$$(5) \quad \begin{cases} D = \text{Konst.} \frac{c_v}{3 \alpha V^{1/3}}, \\ \nu = 2,9 \cdot 10^{11} \cdot \sqrt{\frac{c_v}{3 \alpha V^{1/3}}} \text{ (gr-cal)} \end{cases}$$

gefunden. Gleichwie vorher (3) können wir diese Formel (5) durch Dimensionalbetrachtung ableiten, wenn wir einen Binnen-

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 35. p. 687. 1911.

2) Diese nahe Übereinstimmung der Konstanten kann nicht als eine Stütze dafür angesehen werden, daß wir den inneren Druck *gleich* $R/3 \alpha V$ zu setzen berechtigt sind, nur daß dieser Ausdruck der Größenordnung nach diesem Druck entspricht. Denn die Rechnung Einsteins ist ja keine exakte.

3) C. Benedicks, l. c. p. 153.

4) C. Benedicks, Zeitschr. f. phys. Chem. 36. p. 529. 1901.

5) Ähnliches gilt betreffs des Parallelismus zwischen Kompressionsmodul ($1/K$) und Atomkonzentration, oder, was dasselbe ist, zwischen Kompressibilität und Atomvolumen. Vgl. Th. W. Richards, Zeitschr. f. phys. Chem. 61. p. 196. 1908.

6) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 39. p. 293. 1912.

druck gleich $c_v/3\alpha V$ annehmen (vgl. S. 1410). Der Zahlenfaktor ergibt sich zu $5,4 \cdot 10^{11}$, also von derselben Größenordnung ($2,9 \cdot 10^{11}$) wie oben.

6. Schließlich haben wir die Untersuchungen von Debye¹⁾ und Born und v. Kármán²⁾, die das Problem bezüglich des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärme einer eingehenden mathematischen Behandlung unterworfen haben.

Debye hat folgende, für die Elemente geltende Frequenzformel angegeben:

$$(6) \quad \nu = 7,4 \cdot 10^7 A^{-1/2} \cdot \rho^{-1/2} \cdot K^{-1/2} \cdot f(\sigma)^{-1/2},$$

wo $f(\sigma)$ eine Funktion der Poissonschen Konstante bedeutet. In der Theorie von Debye hat aber die Frequenz (ν) eine spezielle Bedeutung. Dieser Verfasser — wie auch Born und v. Kármán³⁾ — rechnet mit einem Spektrum von verschiedenen Frequenzen, und ν bezeichnet die Maximumfrequenz. Die übrigen Formeln sind unter Annahme nur einer Frequenz abgeleitet und sind alle im Verhältnis zu den ebenerwähnten (8) als Näherungsformeln zu betrachten. Doch geben die exakteren Formeln kaum bessere Werte wegen der Ungenauigkeit der eingehenden Beobachtungsdaten. Siehe weiter unten.

Wenn man nun eine Prüfung dieser Frequenzformeln vornehmen will, muß man beachten, daß nur teilweise zutrifft, was wir oben sagten, daß nämlich die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme nur von einer Materialkonstante (σ) bestimmt ist. Die Formeln, welche diese Temperaturabhängigkeit am besten wiedergeben, sind ja die teilweise empirische Formel von Nernst-Lindemann⁴⁾ und die theoretisch abgeleitete von Debye.⁵⁾ Teils hat man, aus Mangel an hinreichendem Beobachtungsmaterial, eine genaue Prüfung dieser Formeln nur bei einer kleinen Zahl von Elementen durchführen können, teils hat man einige Elemente gefunden, die

1) P. Debye, Ann. d. Phys. 39. p. 816. 1912.

2) M. Born u. Th. v. Kármán, Phys. Zeitschr. 13. p. 297. 1912.
14. p. 15, 65. 1913.

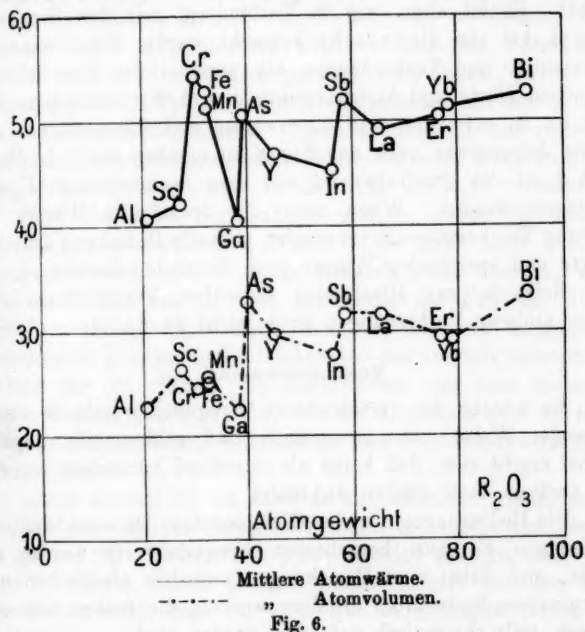
3) Diese Autoren benutzen die mittlere Schallgeschwindigkeit als Materialienkonstante. Ich kann aber hier nicht näher auf die Berechnung eingehen.

4) W. Nernst, Ann. d. Phys. 36. p. 395. 1911.

5) P. Debye, l. c.

Oxyde mitteilen, welche in sehr anschaulicher Weise einen solchen Zusammenhang hervorheben.

Als Maß der Kohäsionskräfte müssen wir hier die Härte benutzen, weil diese die einzige elastische Konstante ist, die für eine größere Anzahl von Verbindungen bekannt ist. Die Härtezahlen, wie sie in der Skala von Mohs ausgedrückt sind, sind aber offenbar nur zu qualitativem Vergleich brauchbar.



Wie bei den Elementen müssen wir erwarten, daß die Frequenzwerte — und damit die spezifische Wärme — von (mittlerem) Atomgewicht und Direktionskraft (Härte) abhängen (vgl. Formel 4a). Dies ist auch aus Fig. 5 zu ersehen, wo — für eine Reihe von Oxyden von der Form R_2O — als Ordinate die mittlere Atomwärme¹⁾ und als Abszisse das mitt-

1) Hauptsächlich nach V. Regnault, Ann. chim. phys. (3) 1. p. 129. 1841 (15°—100° C) und L. F. Nilson und O. Pettersson, Ber. chem. Ges. 13. p. 1459. 1880 (0°—100° C).

lere Atomgewicht eingeführt ist. Nach (1a) ist zu erwarten, daß Oxyde von großer Härte und kleinem mittleren Atomgewicht, große Schwingungszahlen — also kleine Atomwärme — zeigen müssen, und umgekehrt. Eine solche Beziehung geht auch aus Fig. 5 hervor.

Auch für Oxyde von der Form R_2O_3 gilt dasselbe. Hier ist aber die Härte nur für eine geringe Zahl von Oxyden bekannt. Es ist aber, wie in Verbindung mit der Frequenzformel (4a) von Benedicks bemerkt wurde, bei verwandten Elementen und Verbindungen ein annähernder Parallelismus zwischen Härte und Atomkonzentration ($1/V$) vorhanden. Daher ist zu erwarten, daß Atomwärme und Atomvolumen einander folgen, was auch aus Fig. 6 zu ersehen ist.¹⁾ In Fig. 5 und 6 ist die Quadratwurzel aus dem Atomvolumen (V) eingetragen worden. Wenn man die spezifische Wärme bei tieferen Temperaturen²⁾ verwendet, tritt die Beziehung zwischen Härte und spezifischer Wärme noch deutlicher hervor.

Beispiele zur Illustration desselben Verhältnisses sind unter anderen Verbindungen auch leicht zu finden.

Zusammenfassung.

Es werden die verschiedenen Frequenzformeln in orientierender Weise zusammengestellt und zahlenmäßig geprüft. Dabei ergibt sich, daß keine als zutreffend anzusehen ist, und die Gründe dazu werden diskutiert.

Die Bedingungen für das Gleichwerden der nach den verschiedenen Formeln berechneten Frequenzwerte werden gesucht, und dabei sind Beziehungen zwischen elastischen und thermischen Konstanten erhalten worden, die früher teils empirisch, teils theoretisch gefunden worden sind.

Schließlich wird der Zusammenhang zwischen Härte und spezifischer Wärme bei Verbindungen durch einige Beispiele illustriert.

Stockholm, Phys. Inst. d. Univ.

1) Bei Fe, Ni, Cr und Mn finden wir doch Abweichungen.

2) A. S. Russel, Phys. Zeitschr. 13. p. 59. 1912.

(Eingegangen 1. Oktober 1913.)

oder in Fällen, wo dieser nicht zur Verfügung stand, mit dem Koeffizienten bei 40° oder dem mittleren Koeffizienten zwischen Zimmertemperatur und 100° .

Die Elemente sind in der Tabelle nach steigender Schmelztemperatur geordnet.

Eine Prüfung von (3) ist vorher nicht ausgeführt worden. Einige von mir nach (4) ausgeführte Berechnungen sind in der obenerwähnten Arbeit von Benedicks zu finden. Hier sind sie nicht mitgenommen worden; denn die Formeln (3) und (4) ergeben ja meistens parallel verlaufende Werte. Sie zeigen größere Differenzen nur bei Elementen mit sehr großem oder kleinem Atomvolumen. Dann scheint die auf richtigen Dimensionen begründete Formel (3) die besseren Werte zu geben. Diese Formel zeigt sich in der Tat als gut verwendbar.

Wie man aus der Tabelle ersieht, geben (3) und (5) ziemlich übereinstimmende Werte. Dies geht auch aus den Formeln direkt hervor. Beide stimmen dann überein, wenn $c_p = \text{const.}$ ist, was ja auch annähernd der Fall ist. Unter Annahme von $c_p = 6,3$ erhält man aus dem von Grüneisen berechneten Proportionalitätsfaktor (5) den von mir berechneten Faktor für (3). Wenn die Atomwärme von dem normalen Werte beträchtlich abweicht, wie bei Diamant, gibt (5) einen gut zutreffenden Wert, während (3) und (4) durchaus zu große Werte liefern.

Diese Formel (5) ist auch in der Hinsicht gegenüber (3) vorzuziehen, daß der Temperaturkoeffizient von ν hier kleiner ist als bei (3). Grüneisen¹⁾ hat nämlich gezeigt, daß, während c_p ebenso wie α große Veränderlichkeit mit der Temperatur aufweist, dies für c_p/α nur in geringem Grade der Fall ist.

In dieser Hinsicht — bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Frequenzwerte — ist aber keine der vorhandenen Frequenzformeln als befriedigend anzusehen. Wegen der ziemlich großen Temperaturkoeffizienten der eingehenden elastischen und thermischen Daten zeigen die entsprechenden Frequenzwerte beträchtliche Veränderung mit der Temperatur,

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 33. p. 65. 1910; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 13. p. 491. 1911.

während die kalorimetrischen Beobachtungen nahezu konstanten Werten entsprechen. Ich weise hier auf eine neuerdings erschienene Arbeit von Eucken¹⁾ hin, wo diese Verhältnisse ausführlich diskutiert werden.

Bezüglich der Formel von Einstein möge bemerkt werden, daß die vorhandenen Kompressibilitätswerte wegen experimenteller Schwierigkeiten mit beträchtlichen Beobachtungsfehlern²⁾ behaftet und daher sehr ungenau sind. In diesem Umstande ist vielleicht teilweise der Grund dazu zu suchen, daß diese Formel (1) nicht so gute Frequenzwerte ergibt. Wenigstens gilt dies, wenn der Vergleich nur die Elemente mit gut bestimmten kalorimetrischen Frequenzwerten umfaßt (in der Tabelle durch fetten Druck hervorgehoben). Wenn wir auch die übrigen Elemente hinzuziehen, ist die Übereinstimmung hier nahezu ebenso gut wie bei den übrigen Formeln. Man beachte dies, denn es ist so oft hervorgehoben worden, daß (1) der Lindemannschen Formel (2) bei weitem nachsteht, was aber kaum zutrifft.

Ogleich Formel (2) als sehr gut bezeichnet werden muß, zeigt sie doch bei Elementen mit niedriger Schmelztemperatur einige Unregelmäßigkeiten. In einigen Fällen (Hg, J, Sn, Bi) ist der Frequenzwert zu niedrig, sowohl im Vergleich mit den kalorimetrischen als auch mit den nach den übrigen Formeln berechneten Werten. Andererseits sind die Werte bei den Alkalimetallen zu hoch. Es ist in der Tat merkwürdig, daß solche Abweichungen nicht in größerer Anzahl vorkommen, denn die Formel (2) ist ja auf einer ziemlich gewagten Annahme begründet und setzt eine große Ähnlichkeit in der Konstitution voraus.

Was (5) betrifft, so soll diese Formel nach Grüneisen³⁾ eine mittlere Stellung zwischen (1) und (2) einnehmen. Aus Tab. I ersieht man, daß dies auch meistens der Fall ist.

Bei (6) begegnen wir derselben Schwierigkeit wie bei (1), nur in noch höherem Grade als dort. Außer K haben wir

1) A. Eucken, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. 1913. p. 571.

2) Nach Einstein, Ann. d. Phys. 35. p. 690. 1911 ist es nicht ausgeschlossen, daß die Fehler teilweise systematische Methodenfehler sein können. Vgl. jedoch E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 39. p. 272. 1912.

3) E. Grüneisen, l. c. p. 300.

hier mit der Poissonschen Zahl (σ) zu rechnen, welche ja der Beobachtung sehr schwer zugänglich, deshalb sehr ungenau und nur bei einer kleineren Anzahl von Elementen bestimmt ist. Aus den nach dieser Formel (6) berechneten Frequenzwerten kann man daher sehr wenig bezüglich der Gültigkeit dieser Formel schließen.

Als Schlußresultat unserer Prüfung müssen wir sagen, daß wir nicht entscheiden können, welche Formel (1—5) die besten Werte gibt. Mit dem vorhandenen Materiale können wir aber deutlich konstatieren, daß keine Formel als völlig zutreffend zu bezeichnen ist. Sie sind auch nur, wie bereits früher hervorgehoben wurde, als Näherungsformeln anzusehen, denn erstens haben wir nicht mit einer einzigen Schwingungszahl, sondern mit einem ganzen Spektrum zu rechnen, zweitens sind diese Formeln unter Annahme von durchschnittlichen Werten (Atomkräften, Atomabständen) abgeleitet worden, oder, mit anderen Worten, es ist stillschweigend mit einem isotropen Körper gerechnet worden, während wir es in der Tat meistens mit kristallinen Körpern zu tun haben. Bei Kristallen mit höherer Symmetrie, z. B. regulären, kann man möglicherweise mit einer derartigen durchschnittlichen Berechnung auskommen, kaum aber in anderen Fällen. Wenn wir in verschiedenen Richtungen mit sehr verschiedenen Atomkräften und Atomabständen zu tun haben, so scheint es mir z. B. bezüglich der Formel von Lindemann — wenn man die Vorstellung über den Schmelzprozeß bedenkt, welche dieser Formel zugrunde liegt — nicht denkbar, daß der Zahlenfaktor länger konstant sein kann. Es scheinen auch Abweichungen in dieser Richtung vorzukommen (z. B. Sb, Bi).

Auch bei quasi-isotropen Körpern, wie den Metallen, müssen wohl diese Tatsachen beachtet werden, denn es ist — wie Eucken¹⁾ bemerkt hat — „von vornherein keineswegs einleuchtend, daß sich ein derartiges kristallinisches, selbst auch außerordentlich feinkörniges Medium, ebenso verhält wie ein isotropes, schon allein deshalb, weil zur Charakterisierung eines Kristalles mindestens drei Konstante erforderlich sind, während bei einem isotropen Medium zwei Konstante ausreichen.“

1) A. Eucken, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. 1913, p. 573.

Diese letzten Bemerkungen gelten auch bezüglich der Arbeit von Debye, denn dieser Verfasser rechnet mit einem elastisch-isotropen Kontinuum und beachtet nicht die kristallinische Struktur. Trotzdem hat sich aber die Debyesche Formel für den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme gut bewährt. Eine nähere Untersuchung zeigt aber, daß die betreffenden Körper, Kristalle wie quasi-isotrope Metalle, wohl alle regulär kristallisieren¹⁾, und, wie erwähnt, ist bei solchen Körpern eine der Debyeschen entsprechende durchschnittliche Berechnung vielleicht zulässig. In Übereinstimmung hiermit müssen wir erwarten, daß diese Formel für nicht reguläre Körper auch nicht gelten soll. In der Tat hat man bei solchen Körpern (wie Schwefel, Graphit), um Anschluß an die Formeln²⁾ zu erhalten, zu mehreren Frequenzen greifen müssen³⁾, was darauf hindeutet, daß diese Formeln hier nicht ohne weiteres gültig sind.

Born und v. Kármán, die auch diese Tatsachen hervorgehoben haben, berücksichtigen in ihren Arbeiten die kristallographischen Verhältnisse. Sie haben aber das Problem bezüglich der spezifischen Wärme nur für ein ziemlich einfaches Kristallgitter gelöst. Es scheint mir wahrscheinlich, daß eine Durchführung der Berechnung für ein allgemeineres Gitter zu modifizierten Formeln führen könne.

Wie wir oben in einigen Fällen durch Vergleichung der Frequenzformeln die Bedingungen für das Gleichwerden der nach den verschiedenen Formeln berechneten Frequenzwerte fanden, können wir auch in gleicher Weise in einigen anderen Fällen diese Bedingungen suchen und erhalten dabei einige

Beziehungen zwischen elastischen und thermischen Konstanten,

an welche ich einige Bemerkungen anknüpfen will.

Wenn wir also (1), (2), (3) und (5) vergleichen, finden wir, daß folgende Größen einander proportional sein müssen:

1) W. Nernst u. F. A. Lindemann, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1912. p. 1167.

2) Vgl. p. 1401, Note 1.

3) Dies ist auch von Nernst-Lindemann mit der Atomzahl im Molekül in Verbindung gesetzt worden. So sollen die Elemente mit nur einer Frequenz als einatomige anzusehen sein (l. c. p. 1168).

$$(7) \quad \frac{1}{K}, \quad \frac{T_s}{V}, \quad \frac{R}{3\alpha V}, \quad \frac{c_v}{3\alpha V}.$$

Diese Ausdrücke repräsentieren die Kohäsionskräfte (besser die Kohäsionsdrucke), welche den verschiedenen Formeln entsprechen.

Nach (2) und (3) soll $\alpha T_s = \text{const.}$ sein. Unter der Voraussetzung, daß α den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem absoluten Nullpunkt und der Schmelztemperatur bezeichnet, hat Grüneisen ¹⁾ die Konstanz dieses Ausdruckes untersucht.

In nahem Zusammenhang mit dieser steht die von Pictet gefundene und von Stein neu aufgedeckte empirische Beziehung ²⁾

$$(7a) \quad \alpha \sqrt[3]{V} \cdot T_s = \text{const.},$$

welche die Bedingung für die Übereinstimmung von (2) und (4) ist.

Nach (2) und (5) soll $T_s \sim c_v/\alpha$ sein, was ja mit der von Grüneisen gefundenen kleinen Variation von c_v/α mit der Temperatur (S. 1403) in Übereinstimmung steht und mit Hilfe des vorhandenen Beobachtungsmaterials näher geprüft werden kann. ³⁾

Ich habe hier keine Gelegenheit, auf diese Beziehungen näher einzugehen, sondern gehe zu (1) und (2) über.

Die Konstanz von KT_s/V ⁴⁾ und damit die Proportionalität zwischen dem Kompressionsmodul ($1/K$) und T_s/V ist von Grüneisen ⁵⁾ für einige Metalle untersucht worden. Wenn man eine größere Anzahl von Elementen hinzuzieht, wird die Konstanz weniger gut (viele Verhältnisse 1:5 kommen vor),

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 33. p. 33. 1910. Vgl. auch J. v. Panayeff, Ann. d. Phys. 18. p. 210. 1905; H. F. Wiebe, l. c. 19. p. 1076. 1906; Lémeray, Compt. rend. 131. p. 1291. 1900.

2) R. Pictet, Compt. rend. 88. p. 855. 1879; A. Stein, Zeitschr. f. anorg. Chem. 73. p. 270. 1912; G. Rudolf, l. c. 75. p. 160. 1912.

3) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 33. p. 65. 1910; Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 13. p. 491. 1911; Ch. L. Lindemann, Physik. Zeitschr. 12. p. 1197. 1911; 13. p. 737. 1912.

4) In gleicher Weise von Nernst-Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochem. 17. p. 817. 1911, und Einstein, Ann. d. Phys. 35. p. 690. 1911, erhalten und zur Schätzung von $c_p - c_v$ verwendet.

5) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 39. p. 300. 1912.

was man ja auch aus den Frequenzwerten (1) und (2) ersieht. Daß jedoch ein ausgesprochener Parallelismus zwischen $1/K$ und T_s/V herrscht, geht in sehr anschaulicher Weise aus Fig. 1 und 2 hervor, wo als Ordinaten bzw. $\log T_s/V$ und

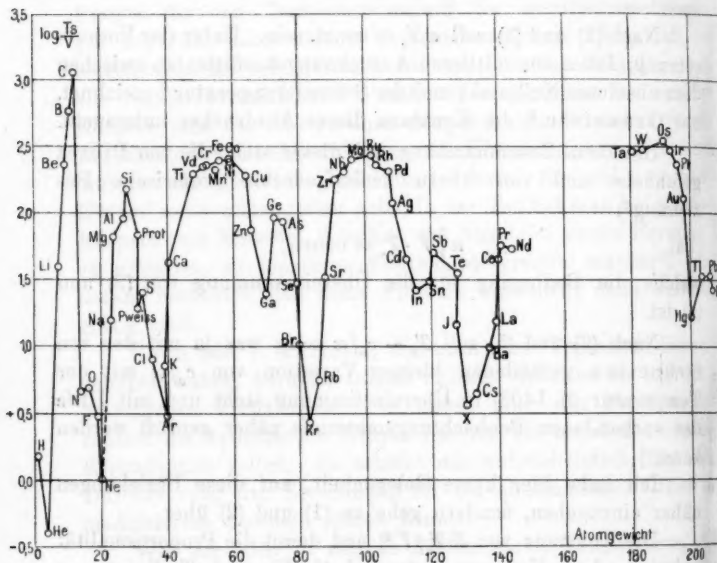


Fig. 1.

$\log 1/K$ und als Abszissen das Atomgewicht eingetragen sind.¹⁾ Beide Ausdrücke zeigen im großen und ganzen dieselbe Periodizität. Daß die Kompressibilität (K) eine periodische Funktion des Atomgewichtes ist, hat Richards²⁾ gezeigt.

Durch Gleichsetzung von (1) und (5) erhält man

$$(8) \quad \frac{3\alpha V}{K\alpha_s} = \text{const.}$$

1) Wie vorher sind die Kompressibilitätswerte von Richards benutzt worden. Atomvolumen nach Bauer, Zeitschr. f. phys. Chem. 76. p. 569. 1911; die Daten für He, Ne (konstruiert), Ar, Kr, X, F, Cl, Br beziehen sich auf den flüssigen Zustand. Die Schmelzpunkte hauptsächlich nach Circular of the Bureau of Standards, No. 34, June 1912.

2) Th. W. Richards, Zeitschr. f. phys. Chem. 61. p. 197. 1908.

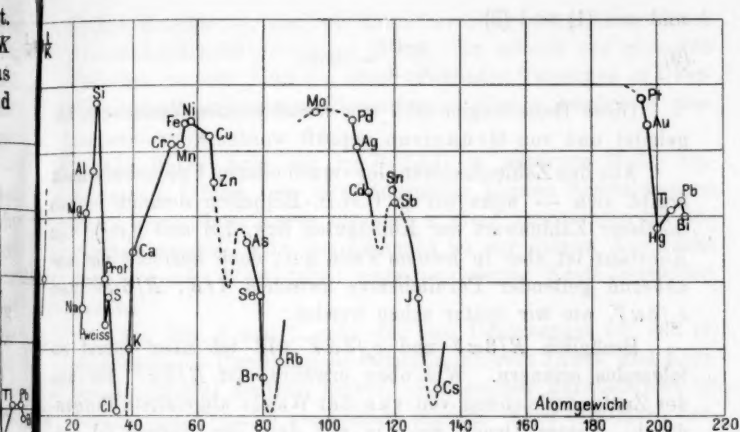


Fig. 2.

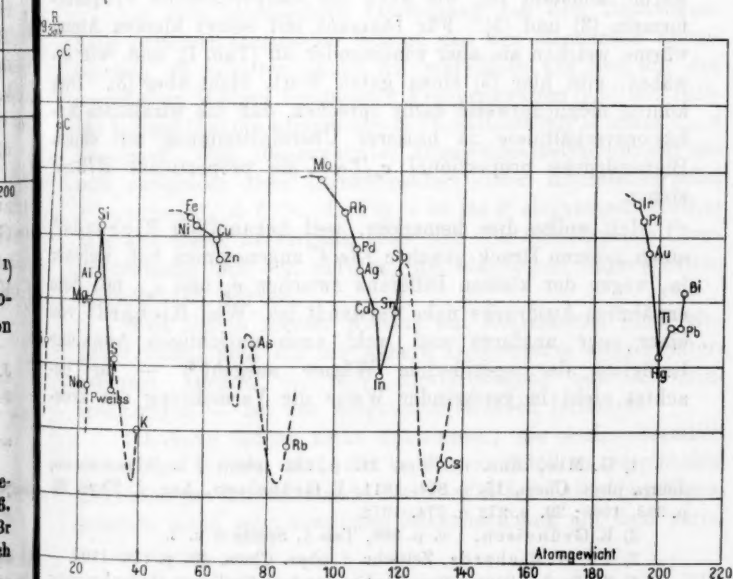


Fig. 3.

und aus (1) und (3)

$$(9) \quad \frac{3\alpha V}{K \cdot R} = \text{const.}$$

Diese Beziehungen sind von verschiedenen Verfassern abgeleitet und von Grüneisen geprüft worden.¹⁾

Aus den Zahlenfaktoren der verschiedenen Frequenzformeln ergibt sich — wenn wir in C.G.S.-Einheiten rechnen — als mittlerer Zahlenwert der Konstanten bzw. 1,8 und 6,0.²⁾ Die Konstanz ist aber in keinem Falle gut; doch herrscht ein annähernd geltender Parallelismus zwischen $1/K$, $R/3\alpha V$ und $c_v/3\alpha V$, wie wir später sehen werden.

Bezüglich $R/3\alpha V$ und $c_v/3\alpha V$ will ich aber zuerst an folgendes erinnern. Wie oben erwähnt, ist $R/3\alpha V$ der aus der Zustandsgleichung von van der Waals abgeleitete Binnendruck. Dieser Druck geht ja mit dem der Formel (5) entsprechenden Binnendruck $c_v/3\alpha V$ parallel, wenn die Atomwärme konstant ist, wie auch die entsprechenden Frequenzformeln (3) und (5). Für Diamant mit seiner kleinen Atomwärme weichen sie aber voneinander ab (Tab. I), und, wie erwähnt, gibt hier (5) einen guten Wert, nicht aber (3). Dies könnte möglicherweise dafür sprechen, daß die wirklichen Kohäsionsverhältnisse in besserer Übereinstimmung mit einem Binnendrucke proportional $c_v/3\alpha V$ als proportional $R/3\alpha V$ stehen.

Ich wollte dies bemerken, weil bekanntlich Richards³⁾ einen inneren Druck gleich $c_p/3\alpha V$ angenommen hat, welcher ja, wegen der kleinen Differenz zwischen c_p und c_v , mit dem erwähnten Ausdrucke nahe verwandt ist. Weil Richards von einer sehr unklaren und wohl auch unrichtigen Annahme bezüglich der spezifischen Wärme ausgeht⁴⁾ — er beachtet nicht in genügender Weise die Vermehrung der kine-

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 11. p. 682. 1903; Ph. Blackmann, Journ. phys. Chem. 15. p. 874. 1911; E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 26. p. 398. 1908; 39. p. 272 u. 274. 1912.

2) E. Grüneisen, l. c. p. 398, Tab. I, Spalte 6 u. 7.

3) Th. W. Richards, Zeitschr. f. phys. Chem. 40. p. 176. 1902.

4) Stein hat einen dem Richardsschen ähnlichen Gedankengang an die obenerwähnte Beziehung (7a) angeknüpft (l. c.).

tischen Energie —, sind wir kaum berechtigt, den Binnendruck diesem Ausdrucke *gleich* zu setzen. Es scheint mir aber von Interesse zu sein, daß die oben erwähnten Tatsachen in Übereinstimmung mit einem Binnendrucke diesem Ausdrucke *proportional* sind.

In Fig. 3 habe ich $\log R/3\alpha V$ (in relativem Maße) eingetragen. Infolge der verhältnismäßig kleinen Schwankungen von c_e kann diese Kurve als auch $c_e/3\alpha V$ repräsentierend angesehen werden. Nur bei Diamant ist der diesem Ausdrucke entsprechende Wert durch einen punktierten Kreis bezeichnet worden.

Aus Fig. 2 und 3 geht der den Beziehungen (8) und (9) entsprechende Parallelismus zwischen innerem Druck und Kompressionsmodul deutlich hervor. Ein solcher Parallelismus ist bereits von Traube angedeutet worden. Nach demselben Verfasser gilt ein entsprechender Parallelismus bezüglich Elastizitätsmodul und Härte.¹⁾

Um eine anschauliche Darstellung von dem Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und den elastischen Eigenschaften zu erhalten, habe ich schließlich aus den aus der spezifischen Wärme bestimmten Frequenzwerten (ν_{cal}) mit Hilfe von Formel (1a) die entsprechende Direktionskraft = $\text{const. } \nu_{\text{cal}}^2 A$ berechnet. Den obenerwähnten Dimensionalbetrachtungen gemäß entspricht diese Direktionskraft einem Kohäsionsdrucke, $W = \text{const. } \nu_{\text{cal}}^2 A \cdot V^{-1/2}$. In Fig. 4 ist $\log W$ eingetragen worden. Wie aus dieser hervorgeht, zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit den übrigen, die elastischen Eigenschaften darstellenden Kurven.

Weil ich in diesem Aufsatz auf Einzelheiten nicht eingehen kann, muß ich die nähere Besprechung einiger interessanten Details — teils Abweichungen, teils Übereinstimmungen — bei den mitgeteilten Kurven fortlassen.

Ich kann jedoch nicht unterlassen, die Aufmerksamkeit darauf zu richten, daß die in den mitgeteilten graphischen Darstellungen hervortretende Periodizität der elastischen Eigenschaften einen sehr deutlichen Zusammenhang mit dem perio-

1) I. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. 34. p. 420 u. 424. 1903; C. Benedicks, l. c. 47. p. 460. 1905.

dischen System der Elemente aufweist.¹⁾ Es tritt hier die Frage bezüglich des Zusammenhanges zwischen den Kohäsionskräften und den chemischen Affinitätskräften und zwar der Anzahl der chemischen Valenzen ungesucht hervor. Man beachte, daß man auf den aufsteigenden Ästen — wachsende

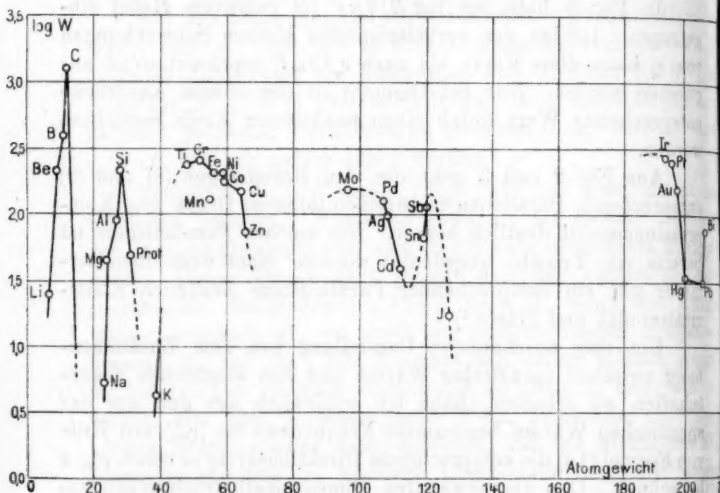


Fig. 4.

Kohäsionskräfte — auch steigende Valenz findet, z. B. He, Li, Be, B, C; Ne, Na, Mg, Al, Si; Ar, K, Ca, (Sc), Ti; Kr, Rb, Sr, (Y), Zr; X, Cs, Ba, La, Ce; usw. Auch findet man in vielen Fällen bei den verschiedenen Elementengruppen eine gesetzmäßige Veränderung der Kohäsionskräfte mit dem Atomgewicht. So steigen diese Kräfte bei folgenden Gruppen von Elementen: H, F, Cl, Br, J; O, S, Se, Te; N, P, As. Andererseits nimmt die „Härte“ bei anderen Gruppen mit wachsendem Atomgewicht deutlich ab, so z. B. Li, Na, K, Rb, Cs; Be, Mg, Ca, Sr, Ba; B, Al, La; usw.²⁾

1) Verwandte Elemente sind auf den verschiedenen Kurvenästen ähnlich gelegen.

2) Vgl. W. Nernst u. F. A. Lindemann, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1912. p. 1167f.

Früher hat Bilzt¹⁾ bezüglich der Atomfrequenzen — nach der Formel von Lindemann berechnet — eine derartige Beziehung zum periodischen System von Mendelejeff gefunden. Diese Periodizität der Frequenzen ist ja aber offenbar eine Folge des periodischen Verlaufs der Kohäsionskräfte, welche im Verhältnis zur Atomfrequenz als primäre Eigenschaften angesehen werden müssen. Dies möge hervorgehoben werden, und zwar weil Bilzt die Ansicht ausgesprochen hat, daß die Schwingungszahl als Ausdruck einer Grundeigenschaft der Atome zu betrachten wäre, was aber offenbar nicht zutrifft. Denn, wie erwähnt, sind die Schwingungszahlen durch die Kohäsionskräfte (und das Atomgewicht) bedingt, und in Verbindungen, wo diese Kräfte ganz andere sind, finden wir auch andere Frequenzen.²⁾ Daher heißt es das Problem gerade umkehren, die elastischen Eigenschaften — wie es Johnston³⁾ getan hat — als Funktionen der Atomfrequenz aufzufassen.

In diesem Aufsatz sind nur die Elemente besprochen worden. Bei den

Verbindungen

sind die Verhältnisse viel komplizierter, und nur bei den Alkalihaloiden, die regulär kristallisieren und in elastischer Hinsicht den Elementen sehr ähnlich sind, finden wir einige Verbindungen,⁴⁾ deren spezifische Wärme durch die für die Elemente geltenden Formeln gut darstellbar ist. Meistens muß man, um einen Anschluß an diese Formeln zu erhalten, zu vielen Materialkonstanten greifen.⁵⁾ Man hat diese als die Frequenzen der verschiedenen Atome gedeutet und dieselben auch zu berechnen versucht⁶⁾, und dabei auch eine teilweise Übereinstimmung mit den optischen Reststrahlen gefunden.⁷⁾ Es scheint mir aber, als ob man bei diesen Berechnungen oftmals die Resultate überschätzt hat. Die Ausführungen von

1) W. Bilzt, Zeitschr. f. Elektrochem. 17. p. 670. 1911.

2) Vgl. F. Koref, Phys. Zeitschr. 13. p. 183. 1912.

3) J. Johnston, Zeitschr. f. anorg. Chem. 76. p. 379. 1912.

4) Vgl. den Bericht von Eucken.

5) Vgl. oben p. 1406.

6) Koref, l. c.

7) Vgl. den Bericht von Eucken.

Debye und von Born und v. Kármán lehren uns, daß das Problem viel allgemeiner angegriffen werden muß. Auch wenn wir also zurzeit nur wenig bezüglich des theoretischen Zusammenhanges zwischen spezifischer Wärme und den elastischen Eigenschaften bei den Verbindungen kennen, ist es natürlich unzweifelhaft, daß ein derartiger enger Zusammenhang auch hier existiert.

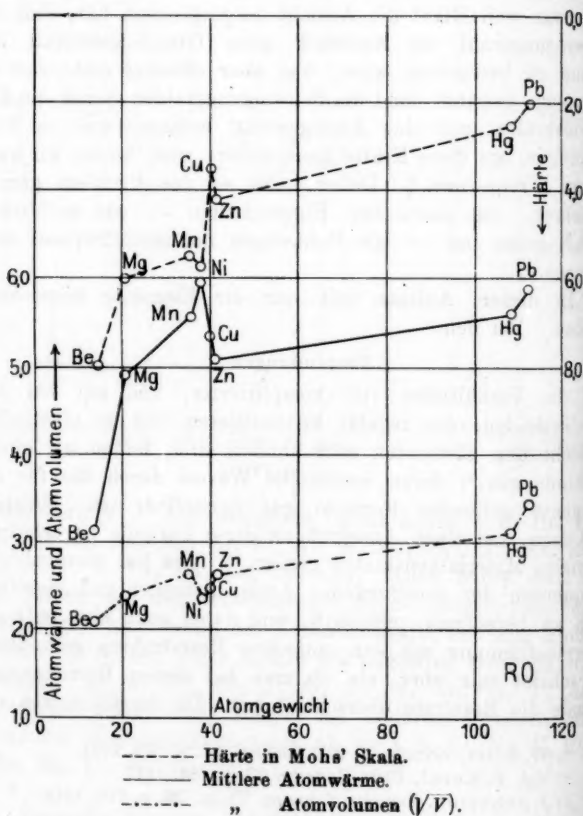


Fig. 5.

Um dies durch einige Beispiele zu erläutern, will ich aus einem Aufsatz, der in Vorbereitung ist, einige Daten für die

sich den erwähnten Formeln nicht anschließen¹⁾, bei welchen man mit einer Materialkonstante nicht auskommt, sondern zwei oder mehrere Konstanten verwenden muß.

Mit Rücksicht auf diese Tatsachen versteht man, daß die Prüfung der Frequenzformeln — wenn sie auf eine größere Zahl von Elementen ausgedehnt wird und also auch Elemente mit wenig guten Daten umfaßt — nur eine orientierende werden kann.

In Tab. I habe ich das Resultat einiger Berechnungen zusammengestellt. Die unter ν_{cal} mitgeteilten Werte beziehen sich auf die Formel von Nernst-Lindemann und sind unter der Annahme von $\beta = 4,786 \cdot 10^{-11}$ ²⁾ berechnet worden. Die besten Werte — welche zu solchen Elementen gehören, für welche sich diese Formel gut bewährt hat — sind einer Arbeit von Nernst³⁾ entnommen und mit fettem Stil gedruckt. Die übrigen Werte sind von mir berechnet worden.⁴⁾ Alle diese müssen als sehr approximativ angesehen werden; die unsichersten sind in Klammern gesetzt.

Mit Ausnahme der Formeln von Grüneisen (5) und Debye (6), wo die von diesen Forschern berechneten Frequenzwerte angegeben sind, habe ich die Frequenzwerte für sämtliche übrigen Formeln Neuberechnet. Die zu den verschiedenen Formeln gehörenden Zahlenfaktoren sind dabei durch Vergleichung mit kalorimetrischen Frequenzwerten erhalten worden. Von Einstein ist für (1) molekularkinetisch die Konstante $2,8 \cdot 10^7$ berechnet; $3,3 \cdot 10^7$ gibt aber bessere Werte. Die Konstante für (6) ist auf theoretischem Wege

1) Eigentlich ist die Untersuchung nur an der Formel von Nernst-Lindemann vorgenommen worden. Dasselbe gilt aber auch bezüglich der Formel von Debye, denn diese geht der vorigen im großen und ganzen parallel; Debye, l. c. p. 805; W. Nernst u. F. A. Lindemann, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1912, p. 1160.

2) M. Planck, Vorles. über d. Theorie d. Wärmestrahlung, 2. Aufl., p. 166.

3) W. Nernst, l. c.; bezüglich Jod vgl. jedoch Nernst-Lindemann, l. c., p. 1168.

4) Numerische Tabellen, deren man sich bei der Berechnung bedienen kann, findet man in Arbeiten von F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten usw., Stuttgart 1912, und W. Nernst, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1912, p. 1175.

von Debye direkt gefunden worden und hat sich als gut verwendbar gezeigt, während ein entsprechender Versuch von Lindemann nur zu einem Wert von richtiger Größenordnung geführt hat.

Tabelle I.¹⁾

Ele- mente	ν_{cal} $\times 10^{-12}$	1	2	3	5	6	Elemente	ν_{cal} $\times 10^{-12}$	1	2	3	5	6
Hg	2,02	1,8	1,4	2,2	—	—	Ca	—	3,8	5,4	—	—	—
Cs	—	0,7	1,1	0,9	—	—	Ag	4,61	4,8	4,8	4,4	4,3	4,4
Rb	—	1,1	1,7	1,3	—	—	Be	20,3	—	20,4	—	—	—
P weiß	—	1,2	3,9	1,4	—	—	Au	(4,2)	4,4	3,7	3,8	3,7	3,4
K	(< 2,1)	1,7	2,6	2,1	—	—	Cu	6,70	6,6	7,4	6,7	6,7	6,3
Na	(3,0)	2,9	4,3	3,6	—	—	Mn	6,9	6,6	8,3	—	—	—
J	2,04	1,4	1,8	—	—	—	Si	13,0	14,7	10,7	12,6	11,0	—
Li	8,3	6,3	11,2	9,2	—	—	Ni	8,0	7,9	9,1	8,1	—	9,0
Sn	(3,8)	3,5	2,5	3,3	—	3,8	Co	7,7	—	9,1	8,3	—	—
Bi	(3,2)	2,2	1,8	2,8	—	2,3	Cr	9,8	6,8	9,2	—	—	—
Tl	—	2,2	2,1	2,1	—	—	Fe	8,4	7,6	9,2	8,9	8,5	9,7
Cd	2,9	3,1	3,2	3,0	—	3,5	Pd	(5,0)	6,1	6,2	6,0	5,8	4,3
Pb	1,98	2,2	2,0	2,1	2,2	1,5	Pt	(5,3)	5,4	4,9	5,0	4,8	4,7
Zn	4,90	4,6	4,8	4,8	—	—	Ti	10,5	—	9,4	—	—	—
Sb	5,0	3,1	3,2	4,4	—	—	B	24,4	—	29,0	—	—	—
P rot	6,3	3,0	7,0	—	—	—	Ir	5,4	—	5,4	5,7	5,8	—
Mg	6,7	6,1	7,8	7,1	6,9	—	Mo	(6,0)	7,1	7,0	10,3	—	—
Al	8,45	7,9	8,4	7,6	7,7	8,3	Diamant	40,4	—	> 37,0	70	38,2	—

Bei der Berechnung nach (1) habe ich mich der Richardschen²⁾ Kompressibilitätswerte (mit der von Grüneisen³⁾ angebrachten Korrektur) bedient. Die Berechnung von Einstein umfaßt nur eine kleinere Zahl von Elementen.

Betreffs der Lindemannschen Formel habe ich hauptsächlich das Zahlenmaterial von Biltz⁴⁾ verwendet. Dieser Verfasser hat die Berechnung nach dieser Formel für eine große Zahl von Elementen ausgeführt.

Bei der Berechnung von (3) und (4) habe ich mit dem Ausdehnungskoeffizienten bei Zimmertemperatur gerechnet,

1) Die Nummern der Spalten beziehen sich auf die entsprechenden Frequenzformeln.

2) Th. W. Richards, Zeitschr. f. phys. Chim. 61. p. 196. 1908.

3) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 25. p. 849. 1908; 26. p. 397. 1908.

4) W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochemie 17. p. 670. 1911.

**21. Zur Theorie
der elektrischen und chemischen Atomkräfte;¹⁾
von A. Byk.**

Inhalt: Einleitung p. 1417. § 1. Methode der Untersuchung p. 1417. § 2. Atomistik und Nicht-Euklidische Geometrie p. 1419. — I. Teil. Die den Keplerschen entsprechenden Gesetze der Atommechanik und die elastische Kraft im Lobatschefskijschen Raume p. 1423. § 3. Das hyperbolisch- (Lobatschefskijsche) elastische Kraftgesetz und die endliche Ionisierungsarbeit p. 1423. § 4. Berechnung der Einheitsstrecken der Atomräume aus den Eigenschwingungszahlen des Elektrons p. 1424. § 5. Das Plancksche Wirkungsquantum als Maximalwert der Rotationsmomente der Geschwindigkeiten bei hyperbolisch-elastischen Bewegungen p. 1429. — II. Teil. Anwendungen auf Physik p. 1431. § 6. Begrenzung und Oberflächenladung des Atoms p. 1431. § 7. Abschätzung des elektrischen Elementarquantums aus der langwelligen Grenze der Eigenschwingungen p. 1432. § 8. Berechnung von Atomradien aus Eigenschwingungszahlen p. 1435. § 9. Elektron und Vakuum als Räume positiver bzw. verschwindender Krümmung im Verhältnis zu den negativ gekrümmten Atomen p. 1437. § 10. Konvektiver Energieaustausch des Atoms nach Planckschen Energiequanten 1440. § 11. Ableitung des Einsteinschen lichtelektrischen Quantengesetzes p. 1442. — III. Teil. Anwendungen auf Chemie p. 1443. § 12. Indifferenzzone der hyperbolisch-elastischen Kraft für Dipole (neutrale Atome) p. 1443. § 13. Berechnung der Dissoziationswärmen und Molekulardurchmesser von Metalloiden p. 1444. § 14. Konstitution der anorganischen (elektrolytischen) und organischen (komplexen) Verbindungen (Maß der Komplexbildungstendenz, Molekulardurchmesser von Verbindungen, Beziehungen zum periodischen System) p. 1448. — Zusammenfassung p. 1452.

Einleitung.

§ 1. Methode der Untersuchung.

Durch die Einführung des Planckschen Wirkungsquantums und die anschließenden Arbeiten haben die Atom- und Elektronenschwingungen eine zentrale Bedeutung für die Atommechanik gewonnen. Man wird daher, wenn man Näheres über

¹⁾ Vgl. die gleichlautende vorläufige Mitteilung: A. Byk, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 524. 1913.

die innere Beschaffenheit der Atome erfahren will, gut daran tun, von den Gesetzmäßigkeiten dieses Gebietes auszugehen, die wir etwa folgendermaßen formulieren können. Es handelt sich bei den Elektronenschwingungen im Atom um Bewegungen, die *erstens*, solange die aufgenommene Energie zur Ablösung eines Elektrons nicht ausreicht, periodisch sind und dabei für kleine Elongationen quasi-elastischen Charakter haben (Dispersion, Absorption und Wärmestrahlung); trotzdem existiert *zweitens*, im Gegensatz zu dem Verhalten einer gewöhnlichen elastischen Kraft, für die Elektronen eine endliche Ablösungsarbeit (Photoelektrischer Effekt); endlich spielt *drittens* eine bestimmte Größe von der Dimension Energie \times Zeit (das Plancksche Wirkungsquantum) bei den Elektronenschwingungen eine maßgebende Rolle. Wie diese drei charakteristischen Züge der Elektronenbewegungen miteinander, besonders der dritte mit den beiden ersten, zu vereinbaren sind, wissen wir zurzeit nicht, — so wenig, wie man dies vor Aufstellung des Gravitationsgesetzes für die drei Keplerschen Gesetze, die ebenfalls periodische Bewegungen betreffen, wußte. Die Situation der Atommechanik ist, wie Runge¹⁾ es bezüglich eines ihrer Teilgebiete, der Spektroskopie, ausspricht, eine ähnliche wie diejenige der Astronomie vor der Entdeckung des Gravitationsgesetzes durch Newton. *So wird man dazu geführt, die allgemeine Fragestellung, die Newton von den Keplerschen Gesetzen zum Gesetz der himmlischen Schwere leitete, hier wieder aufzunehmen, ohne gerade, wie dies bisher geschehen ist, von der speziellen algebraischen Form des Gravitationsgesetzes auszugehen.* Man wird dann fragen: Welche nur von der Entfernung abhängige, nach einem Punkte wirkende Kraft liefert die oben angeführten drei Gesetze? Wir werden sehen, daß es eine derartige Kraft, und zwar nur eine einzige, gibt. Das Arbeiten mit einem solchen Kraftgesetz bietet den Vorteil, daß es ganz spezieller Natur ist und daher die direkte Übertragung auf das Experiment gestattet; andererseits werden wir aber von der mit der Auswahl eines Atommodelles verbundenen Willkürlichkeit freidenn ein punktförmiges Anziehungszentrum besitzt keine Struktur, und die Eigenschaften des umgebenden Feldes werden wir ein-

1) C. Runge, Zeitschr. f. Elektrochemie 18. p. 490. 1912.

tach
den o
rung
nicht
prin
Gesam
daher
irgend

sche
formi
lösun
harm
das
daher
Geset
sehr
so w
wiese
richti
rung,
Schw

Kraft
dritte
wegu
unabl
geben
Teile
aus d
vorau
Ansi

fach aus der Existenz einer Zentralkraft in Verbindung mit den obigen empirischen Gesetzen herleiten. Die bloße Forderung einer Zentralkraft wird aber seit Newton und Coulomb nicht mehr als eine spezielle Hypothese, sondern als das Grundprinzip aller mechanischen Naturerklärung, zum mindesten im Gesamtgebiete der Fernkräfte, angesehen; *ihre Einführung ist daher in ganz anderem Maße von vornherein berechtigt als die irgend eines speziellen Atommodelles.*

§ 2. Atomistik und Nicht-Euklidische Geometrie.

Die beiden bekanntesten Zentralkräfte sind die Newtonsche und die elastische (harmonische). Bei einem punktförmigen Zentrum liefert die erstere zwar eine endliche Ablosungsarbeit für einen angezogenen Aufpunkt, aber keine harmonischen Bewegungen im Gebiete kleiner Elongationen¹⁾; das Umgekehrte gilt für das elastische Gesetz.²⁾ Beide sind daher für uns nicht brauchbar. Wäre nun die Anzahl der Gesetze, die die beiden genannten Forderungen erfüllen, eine sehr große, wie etwa die Zahl der möglichen Atommodelle, so würde man bei der Auswahl wieder auf den Zufall angewiesen sein, und man könnte nicht erwarten, gerade das richtige zu treffen. Glücklicherweise aber *liegt in der Forderung, daß die Bewegung periodisch sein soll, daß es sich also um Schwingungen handelt, eine außerordentliche Beschränkung für*

1) Man sieht das am einfachsten daran, daß bei der Newtonschen Kraft auch für kleine Elongationen noch das dritte Keplersche Gesetz wonach die Quadrate der Umlaufzeiten sich verhalten wie die dritten Potenzen der großen Achsen, während bei harmonischen Bewegungen die Umlaufzeit von der Bahnform und den Bahndimensionen unabhängig ist (H. v. Helmholtz, Vorlesungen über theor. Physik I. 2. p. 74).

Ein von F. A. Lindemann (Phys. Zeitschr. 11. p. 609. 1910) gegebener Beweis, daß bei kleinen Schwingungsweiten die Kräfte, die ein Teilchen in die Ruhelage zurücktreiben, proportional seiner Entfernung aus derselben sind, greift hier nicht durch, weil dabei die Kraft als stetig vorausgesetzt wird. Die Newtonsche Kraft $K = A/r^2$ (r Entfernung vom Anziehungszentrum) wird aber für $r = 0$ unstetig, da

$$\left(\frac{dK}{dr}\right)_{r=0} = \left(\frac{-2A}{r^3}\right)_{r=0} = -\infty.$$

2) Vgl. hierzu F. Hasenöhr, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 761. 1911; K. Herrmann ebenda p. 936. 1912.

die Wahl des Kraftgesetzes. J. Bertrand¹⁾ hat nämlich gezeigt, daß die beiden erwähnten Anziehungsgesetze überhaupt die einzigen sind, welche für eine nach einem festen Punkt wirkende, nur von der Entfernung abhängige Kraft bei beliebigen Anfangsbedingungen, sofern nur die Energie des Aufpunktes eine gewisse Grenze nicht überschreitet, geschlossene Bahnen ergeben. Periodizität der Bewegung für beliebige Anfangsbedingungen innerhalb eines endlichen Intervalles muß man aber fordern, weil eine nur in singulären Fällen periodische Bewegung sofort durch molekulare Stöße und besonders durch die Strahlung gestört werden würde. Danach erschiene es ausgeschlossen, auch nur die beiden ersten der obigen (p. 1418) Forderungen gleichzeitig zu erfüllen.

Es gibt indes eine Möglichkeit, für periodische Bewegungen unter der Wirkung von Zentralkräften der Beschränkung von Bertrand zu entgehen, wenn man nämlich die bei dem erwähnten Beweise vorausgesetzte Kinematik fallen läßt. Ein solcher Ausweg rechtfertigt sich dadurch, daß die Gültigkeit der der Newtonschen Mechanik entsprechenden üblichen Kinematik auf derjenigen der gewöhnlichen Euklidischen (E.) Geometrie beruht. Diese ist aber bekanntlich²⁾ nicht a priori, sondern nur empirisch begründet, da sie auf der unbeweisbaren Hypothese beruht, daß die Summe der Winkel im Dreieck gleich zwei Rechten ist.³⁾ Geprüft und richtig befunden ist diese Hypothese bisher nur an Dreiecken im leeren Raume oder an solchen, als deren Seiten die durch den leeren Raum gelegten Verbindungsgeraden ihrer Eckpunkte angesehen werden.⁴⁾ Dagegen ist sie bisher nicht geprüft an Dreiecken innerhalb eines einzelnen Atoms. Bei der offenbaren Ausnahmestellung der Atome in bezug auf die in ihnen geltende Mechanik⁵⁾ ist es jedenfalls

1) J. Bertrand, Compt. rend. 77. p. 849. 1873.

2) Vgl. z. B. H. v. Helmholtz, Über den Ursprung und die Bedeutung der geometrischen Axiome, Vorträge und Reden II. p. 28. 4. Aufl.

3) Dies ist die für physikalische Zwecke geeigneteste gleichwertige Form des sogenannten Euklidischen Parallelpostulats. Vgl. H. v. Helmholtz, l. c. p. 16.

4) C. F. Gauss' Werke 8. p. 267.

5) La théorie du rayonnement et les quanta; Rapports et discussions de la réunion tenue à Bruxelles du 30 octobre au 3 novembre 1911 sous les auspices de M. E. Solvay; publiés par MM. P. Langevin et

Zur Th
sehr be
auf das
tragen.
für da
geomet
berecht
eines b
konstru
stets g
nehmen
Geomet
Wollen
des la
damit
recht
anlass
Krümm
D
bequer
in Zer
Einhei
lassen.
heitstr
negati
Kinem
maßes
darf d
Atom
die E
endlic

M. de
W. W
(Leipzi
1
2
des R
Einhei
3
Leipzi
4

sehr bedenklich, diese nur im Vakuum bestätigte Hypothese auf das Innere der materiellen Atome ohne weiteres zu übertragen. Es wird jedenfalls vorsichtiger sein, zunächst einmal für das Innere der Atome von ihr abzusehen und den geometrisch von vornherein mit dem E. absolut gleichberechtigten, allgemeineren Ansatz zu machen, daß im Innern eines bestimmten Atoms die Winkelsumme irgend eines darin konstruierbaren Dreiecks für das betreffende Atom entweder stets größer oder stets kleiner als zwei Rechte sei; d. h. wir nehmen an, daß im Inneren des Atoms Nicht-Euklidische (N.-E.) Geometrie mit positivem oder negativem Krümmungsmaße gilt. Wollen wir dabei die freie Beweglichkeit starrer Körper, etwa des langsam bewegten Elektrons, innerhalb des Atoms und damit auch die Homogenität und Isotropie des Raumes aufrecht erhalten — es liegt zunächst jedenfalls keine Veranlassung vor, davon abzugehen —, so müssen wir das Krümmungsmaß als konstant ansehen.¹⁾

Das Krümmungsmaß eines Raumes findet seinen für uns bequemsten Ausdruck in der „Einheitsstrecke“, einer bestimmten, in Zentimetern anzugebenden Strecke, auf welche, als absolute Einheit, in dem betreffenden Raume sich alle Längen beziehen lassen.²⁾ Für Gebiete, deren Lineardimensionen gegen die Einheitsstrecke klein sind, gilt auch in den Räumen positiver und negativer Krümmung die gewöhnliche Euklidische Geometrie und Kinematik.³⁾ Soll also die Annahme eines endlichen Krümmungsmaßes für das Atom irgendwelche Konsequenzen haben, so darf die Einheitsstrecke höchstens von der Größenordnung der Atomdurchmesser sein. Andererseits ist nach Schwarzschild⁴⁾ die Einheitsstrecke des Raumes der Astronomen, sofern er ein endliches Krümmungsmaß besitzen sollte, mindestens gleich

M. de Broglie. Paris 1912 (zitiert als „Conseil Solvay“). Vgl. auch W. Wien, Über die Gesetze der Wärmestrahlung, Nobel-Vortrag 1911 (Leipzig 1912). p. 19; M. Planck, Wärmestrahlung (2. Aufl. 1913). p. IX.

1) H. v. Helmholtz, l. c. p. 22.

2) Vgl. C. F. Gauss' l. c. p. 187. Wenn $|1/R^2|$ der absolute Betrag des Riemannschen Krümmungsmaßes des Raumes ist, so wird R die Einheitsstrecke.

3) H. Liebmann: Nicht-Euklidische Geometrie. 2. Aufl. p. 195. Leipzig 1912.

4) Vierteljahrsschrift der Astronomischen Gesellschaft 35. p. 345. 1900.

vier Millionen Erdbahnradien. Der gekrümmte Raum¹⁾ der Atome wird also jedenfalls in nicht zu großer Entfernung vom Atomzentrum, voraussichtlich in einer Entfernung von der Größenordnung des Atomradius, in den gewöhnlichen Raum von praktisch unendlich großer Einheitsstrecke, d. h. unendlich kleinem, verschwindendem, Riemannschen Krümmungsmaß übergehen müssen. Sind die Grenzbedingungen²⁾ einmal erfüllt, so bestehen keinerlei prinzipielle Bedenken gegen die Anwendung der Nicht-Euklidischen Geometrie und Kinematik. Es ist wohl allgemein anerkannt³⁾, daß das positive, verschwindende und negative Krümmungsmaß von vornherein gleichberechtigt sind, so daß nur die Erfahrung über die Anwendbarkeit des einen oder anderen entscheiden kann. Sie hat für den molaren Raum zugunsten des praktisch verschwindenden Krümmungsmaßes entschieden. Aber die Erfahrungen, die wir an den Atomen machen, sind, wie vor allem die Existenz des Wirkungsquantums lehrt, eben ganz andere wie die im molaren Raume. Darum muß die von Gauss und Lobatschewskij gestellte Frage nach dem Krümmungsmaß des wirklichen Raumes, die

1) Dies ist bekanntlich nur eine kurze Ausdrucksweise für ein verwickeltes Verhältnis, aus der man durchaus nicht auf Krümmung im Sinne unserer sinnlichen Anschauung schließen darf (vgl. hierzu H. v. Helmholtz l. c., p. 18).

2) Vgl. unten p. 1431 ff.

3) B. Riemann, Mathematische Werke (1876). p. 254; H. v. Helmholtz, l. c. p. 22; K. Schwarzschild, l. c.; H. Poincaré, Wissenschaft und Hypothese. p. 92. Leipzig 1906.

Nach H. v. Helmholtz (l. c. p. 27) und H. Poincaré (l. c. p. 70) kommt dem N.-E. Raum auch Anschaulichkeit zu. Aber selbst wenn man dies, wie es ja vielfach geschieht, nicht zugeben wollte, könnte ein solcher Mangel doch nicht als prinzipieller Gegengrund gegen die physikalische Anwendung der N.-E. Raumformen angeführt werden (vgl. M. Planck: Die Stellung der neueren Physik zur mechanischen Naturanschauung, p. 23. Leipzig 1910). Denjenigen gegenüber endlich, welche trotzdem die physikalische Benutzung der N.-E. Geometrie von vornherein ablehnen zu sollen glauben, bleibt als Ausweg die Bemerkung von H. Poincaré (l. c. p. 92), daß jedes System der Mechanik in einem E. Raum Nicht-Euklidisch, und ebenso umgekehrt ein solches in einem N.-E. Raum Euklidisch umgedeutet werden kann. Dabei würde dann natürlich die größere Einfachheit der Raumform mit einer Komplizierung der für den N.-E. Atominnenraum im folgenden aufgefundenen, sehr einfachen mechanischen Gesetze erkauft werden.

Zur

für d
tisch
Raumfolgen
etwa
größe
diese
atom
bilde,
stimm
wisse
Kuge
Null
aber
gezei
wie d
molan
dadun
auftrDie d
un

§ 3.

auf M
für d
beide
ange
der M
das e
elastisphär
bei d
Elekt

für den Raum der molaren und astronomischen Massen praktisch im Sinne der Krümmung Null entschieden ist, für den Raum der Atome hier noch einmal gestellt werden.

Die N.-E. Betrachtungsweise rechtfertigt sich auch durch folgende Überlegung. Jeder Körper von molaren Dimensionen, etwa eine Silberkugel, läßt sich beliebig verkleinern oder vergrößern, solange man nicht das molekulare Gebiet erreicht. Alle diese Kugeln sind untereinander ähnlich. Zu einem Silberatom dagegen gehören keineswegs größere oder kleinere Gebilde, welche ihm ähnlich sind, sondern es hat seine ganz bestimmten, unveränderlichen Lineardimensionen, die, wie wir jetzt wissen, bei etwa 10^{-8} cm liegen. Andererseits sind zwar die Kugeln der gewöhnlichen E. Geometrie vom Krümmungsmaße Null bei verschiedenem Radius alle untereinander ähnlich, nicht aber diejenigen der N.-E. Geometrien, in denen es die ausgezeichnete Länge der Einheitsstrecke gibt. Also die Atome wie die Figuren der N.-E. Geometrie sind im Gegensatz zu den molaren Massen, bzw. den Figuren der Euklidischen Geometrie dadurch charakterisiert, daß bei den ersteren absolute Längen auftreten, die bei den letzteren fehlen.

Erster Teil.

Die den Keplerschen entsprechenden Gesetze der Atommechanik und die elastische Kraft im Lobatschefskijschen Raume.

§ 3. Das hyperbolisch-(Lobatschefskijsche)elastische Kraftgesetz und die endliche Ionisierungsarbeit.

Liebmann¹⁾ hat den obigen (p. 1420) Satz von Bertrand auf N.-E. Räume konstanter Krümmung verallgemeinert und für den positiv wie auch den negativ gekrümmten Raum die beiden Paare von Potentialen periodischer Zentralbewegungen angegeben, die bei kleinen Elongationen wegen der Gültigkeit der E. Geometrie im Unendlichkleinen (vgl. oben p. 1421) in das elastische bzw. Newtonsche Gesetz übergehen. Das dem elastischen Potential entsprechende in einem sphärischen²⁾ Raume

1) Berichte d. Sächs. Akademie 55. p. 146 ff. 1903.

2) Wir beschäftigen uns hier, wie im folgenden, nur mit dem sphärischen, nicht dem elliptischen Raume positiver Krümmung, weil wir bei der geometrischen Darstellung des aus Vakuum, Atomionen und Elektronen bestehenden Gesamtraumes (vgl. unten p. 15 Anmerkung 1) das

konstanter positiver Krümmung ist $V_+ = k_+ \operatorname{tg}^2(r)$ (1) und in einem Raume konstanter negativer Krümmung $V_- = k_- \mathfrak{I}g^2(r)$ (2). r ist das Verhältnis des Zentralabstandes zur Einheitsstrecke des Raumes. Für verschwindendes r wird in beiden Fällen $V = k \cdot r^2$, so daß für kleine Elongationen sich in der Tat, wie es sein muß, harmonische Bewegungen ergeben.

Für $r = \pi/2$ wird im sphärischen Raum $V_+ = \infty$. Es wäre demnach unmöglich, mit Hilfe einer endlichen Kraft das Elektron in diese Entfernung überzuführen. Das sphärisch-elastische Potential erfüllt somit nicht die an eine modifizierte elastische Kraft zu stellenden Bedingungen. Der hyperbolische (negativ gekrümmte) Raum ist wie der E., im Gegensatz zum sphärischen, unendlich ausgedehnt, und daher ist auch die geodätische (geradeste) Linie in ihm von unendlicher Länge. Die Funktion $\mathfrak{I}g$ nähert sich mit wachsendem Argument asymptotisch dem Werte 1, so daß die Arbeit für die Überführung des angezogenen Punktes vom Anziehungszentrum bis in unendliche Entfernung von demselben gleich k_- , d. h. gleich einer endlichen Größe wird. *Das hyperbolisch-elastische (h.-e.) Potential entspricht also zunächst einmal den beiden ersten oben (p. 1418) aufgestellten Forderungen; es liefert in der näheren Umgebung des Anziehungszentrums eine harmonische Bewegung und doch eine endliche Ablösungsarbeit für das Elektron.* Ist q' die Zentraldistanz des Elektrons in Zentimetern, R die Einheitsstrecke, so wird das h.-e. Potential¹⁾

$$(1) \quad V = k_1 \mathfrak{I}g^2\left(\frac{q'}{R}\right).$$

Das Potential sei auf einen Aufpunkt von der Ladung des Elektrons bezogen.

§ 4. Berechnung der Einheitstrecken der Atomräume aus den Eigenschwingungszahlen des Elektrons.

Die Einheitstrecken R werden sich, sofern die zur Einführung der N. E. Kinematik benutzten Betrachtungen be-

Elektron als eine positiv gekrümmte Hypersphäre anzusehen haben, in der sphärische, nicht elliptische Geometrie gilt (vgl. W. Killing: Die N.-E. Raumformen in analytischer Behandlung, p. 79. Leipzig 1885).

1) Die Konstante k_1 von (1) ist von der Konstanten k_- von (2) verschieden, da in (1) das Zentimeter, in (2) die betreffende Einheitsstrecke die Längeneinheit bildet.

treffend den Zusammenhang der absoluten Dimensionen und der absoluten Einheitsstrecken gerechtfertigt sind, von der Größenordnung der Atomradien ergeben müssen. Zur Bestimmung von R drücken wir die Periode einer h.-e. Schwingung durch die beiden Konstanten k_1 und R aus. In der *hyperbolischen Mechanik* gelten für die Bewegungen von Massenknoten die Lagrangeschen Differentialgleichungen zweiter Art¹⁾ bzw. das ihnen äquivalente *Hamiltonsche Prinzip*²⁾, mit der Modifikation, daß das im Ausdrucke der lebendigen Kraft auftretende Wegelement eine andere, und zwar verallgemeinerte³⁾ Funktion der Koordinaten, der Geschwindigkeiten und des Zeitelementes wird, wie in der E. Mechanik. Als Massenknoten sind hier Gebilde anzusehen, deren Lineardimensionen klein gegen die Einheitsstrecke des betreffenden Raumes bleiben. Die Elektronen erfüllen diese Bedingung; denn der Durchmesser eines Elektrons ($3,66 \cdot 10^{-13}$ cm bei Annahme von Oberflächenladung, $\frac{2}{3}$ hiervon bei Volumladung)⁴⁾ ist außerordentlich klein gegen die Atomdimensionen (10^{-8} cm), von deren Größenordnung (vgl. unten p. 12, Tab. I) sich die Einheitsstrecken ergeben werden.

Benutzt man ebene Polarkoordinaten, r und φ , in der durch das Anziehungszentrum und die Richtung der Anfangsgeschwindigkeit bestimmten Ebene, die auch hier wie in der gewöhnlichen Mechanik invariant ist, so ist das Quadrat des Linienelements, wobei jetzt Längeneinheit die Einheitsstrecke des betreffenden N.-E. Raumes sei:

$$(II) \quad ds^2 = dr^2 + \sin^2(r) d\varphi^2.$$

Der Flächensatz der hyperbolischen Geometrie⁵⁾ liefert, wenn m die Masse des oszillierenden Elektrons bedeutet:

$$(III) \quad m \sin^2(r) \dot{\varphi} = c.$$

1) H. Liebmann, Nicht-Euklidische Geometrie. 1. Aufl. p. 222.

2) W. Killling, Die Mechanik in den Nicht-Euklidischen Raumformen. Crelles Journal f. Mathematik 98. p. 13. 1885.

3) Da es sich um eine Verallgemeinerung handelt, wird man für die N.-E. Atome von vornherein mit weitaus geringerer Wahrscheinlichkeit zu dem erfahrungsgemäß falschen Satze von der Gleichverteilung der Energie geführt werden.

4) Nach M. Abraham, Theorie der Elektrizität II. (2. Aufl.) p. 179, berechnet aus den neueren Werten von e und e/m .

5) H. Liebmann, N.-E. Geometrie. 1. Aufl. p. 237.

Die Periode wird nach (III)

$$(3) \quad T = \frac{m}{c} \int_0^{2\pi} \mathfrak{S} \sin^2(r) d\varphi;$$

die Bahngleichung ist nach Liebmann,¹⁾ wenn man $\mathfrak{S} \sin$ statt $\mathfrak{E} \mathfrak{g}$ einführt

$$\mathfrak{S} \sin^2(r) = \frac{1}{a_1^2 \cos^2 \varphi + a_2^2 \sin^2 \varphi - 1}.$$

In (3) eingesetzt:

$$T = \frac{m}{c} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{a_1^2 \cos^2 \varphi + a_2^2 \sin^2 \varphi - 1} = \frac{4m}{c} \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{(a_2^2 - a_1^2) \sin^2 \varphi + (a_1^2 - 1)}$$

für $a_1^2 \geq 1$ und $a_2^2 \geq 1^2$ wird³⁾

$$(4) \quad T = \frac{2m}{c} \frac{\pi}{\sqrt{(a_1^2 - 1)(a_2^2 - 1)}}.$$

Dabei ist

$$a^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{2mE}{c^2} \pm \sqrt{\left(1 + \frac{2mE}{c^2} \right)^2 - \frac{8mk}{c^2}} \right],$$

wobei das obere Vorzeichen für a_1 , das untere für a_2 gilt. Die Gesamtenergie des oszillierenden Elektrons von der Masse m ist:

$$E = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + \frac{1}{2} m \mathfrak{S} \sin^2(r) \dot{\varphi}^2 + k \mathfrak{I} \mathfrak{g}^2(r).$$

Setzt man für a_1^2 und a_2^2 in (4) ihre Werte ein, so wird

$$(5) \quad T = \pi \sqrt{\frac{2m}{k - E}}.$$

Messen wir T in Sekunden, m in Gramm, so erhalten wir, da die Längeneinheit die Einheitsstrecke R ist, aus k und E die Energiegrößen k_1 und E_1 in Erg durch Multiplikation mit R^2 , so daß aus (5) die C.G.S.-Gleichung wird:

$$(5a) \quad T = \pi R \sqrt{\frac{2m}{k_1 - E_1}}.$$

Setzen wir die zur vollständigen Abtrennung des Elektrons erforderliche Arbeit $k_1 - E_1 = A$, so wird die Schwingungszahl

$$(IV) \quad \frac{1}{T} = \nu = \frac{1}{\pi R} \sqrt{\frac{A}{2m}}.$$

1) Sächs. Akademie-Berichte 55. p. 150. 1903.

2) Diese Ungleichungen sind für geschlossene, elliptische Bahnen erfüllt. Vgl. H. Liebmann l. c.

3) Bierens de Haan, Nouvelles Tables d'intégrales définies. Table 47. No. 6. 1867.

Für kleine Werte von r geht (IV) über in:

$$(5b) \quad \nu_0 = \frac{1}{\pi R} \sqrt{\frac{k_1}{2m}}.$$

Für die Abtrennungsarbeit¹⁾, über die wir im Gegensatz zu der elektrostatischen Theorie, wo sie durch den Atomradius bzw. die Eigenperiode festgelegt ist, noch frei verfügen können²⁾, machen wir den durch die Quantentheorie³⁾ nahegelegten Ansatz

$$(V) \quad \underline{k_1 = h \nu_0.}$$

Dadurch wird aber nicht etwa die der Quantentheorie eigentümliche Unstetigkeit eingeführt, sondern wir bleiben auf dem Boden der klassischen, stetigen Mechanik. (Vgl. hierzu auch unten p. 1431.)

Dann wird:

$$(VI) \quad R = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{h}{2m\nu_0}} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{h \left(\frac{e}{m}\right)}{2e}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\nu_0}},$$

$$(VII) \quad \underline{\nu_0 = \frac{1}{\pi^2 R^2} \frac{h}{2m}}.$$

Setzt man⁴⁾ in (VI) $h = 6,415 \cdot 10^{-27}$, $e = 4,67 \cdot 10^{-10}$, $e/m = 1,76 \cdot 10^7 \cdot 3 \cdot 10^{10}$ ⁵⁾ und für ν_0 bei den Metalloiden die

1) Diese ist nicht mit der experimentell gemessenen Ionisierungsarbeit identisch, weil bei der wirklichen Ionisierung sich das Elektron nur bis zur Atomgrenze im N.-E. Atominnenraum bewegt, von dort an aber im Euklidischen Vakuum (vgl. unten p. 1431 ff.).

2) Vgl. hierzu auch unten p. 1434.

3) J. Franck u. G. Hertz, Verhandl. der Deutsch. Phys. Ges. p. 967. 1911; J. Stark, ebenda p. 119. 1912.

4) M. Planck, Wärmestrahlung (2. Aufl. 1913), p. 166; W. Westphal, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 902. 1913; Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen (4. Aufl.) p. 1232.

5) Dieser Wert ist notwendig ein vorläufiger, da nach den Erfahrungen beim Zeemaneffekt (A. Stettenheimer, Ann. d. Phys. 24. p. 395. 1907), bei der Dispersion der magnetischen Drehung (L. H. Siertsema, Verslagen v. d. Afd. Naturk. d. Kon. Akad. v. Wetensch. de Amsterdam II. p. 499. 1902; U. Meyer, Ann. d. Phys. 30. p. 607. 1909) und bei der normalen Dispersion (P. Drude, Ann. d. Phys. 14. p. 677. 1904; J. Koch, Ann. d. Phys. 17. p. 668. 1905) die Werte von e/m innerhalb des Atoms etwas, aber nicht im entferntesten etwa der Größenordnung nach, von denen im Vakuum, d. h. bei Kathodenstrahlen, abweichen. Diese experimentellen Differenzen sind immerhin so auffallend, daß z. B. W. Voigt (Magneto- und Elektrooptik, p. 66. 1908) die Möglichkeit erwägt, auch theoretisch in derartigen Fällen besondere Werte von e/m anzunehmen. Vom Standpunkt der hier vorgeschlagenen Theorie würde für die ano-

Eigenschwingungszahlen aus der Dispersion (Martens)¹⁾, für die Alkalien diejenigen aus dem selektiven Photoeffekt (Pohl und Pringsheim)²⁾, so ergibt sich Tab. I.

Die erhaltenen Einheitsstrecken sind also in der Tat, wie wir erwarteten, von der Größenordnung der Atomradien. Dies rechtfertigt es auch, daß wir in (VII) die Amplituden der Eigenschwingungen innerhalb des Atoms als klein gegen R angenommen haben und daß wir die Elektronen (p. 1425) als Massenzentren betrachteten.

Tabelle I.

	ν_0	R	ν
C	$2,40 \cdot 10^{15}$ 1/sec	$1,24 \cdot 10^{-8}$ cm	18,1
Cl	1,43 "	1,60 "	8,3
P	1,37 "	1,64 "	7,8
S	1,33 "	1,66 "	7,5
Se } Br }	0,968 "	1,95 "	4,6
I	0,674 "	2,33 "	2,7
Li	$1,07 \cdot 10^{15}$ 1/sec	$1,85 \cdot 10^{-8}$ cm	5,4
Na	0,882 "	2,04 "	4,0
K	0,682 "	2,32 "	2,7
Rb	0,625 "	2,42 "	2,4

Man kann den Inhalt der Tab. I unabhängig von unserem Ausgangspunkte auch durch eine Dimensionalbetrachtung ausdrücken. Die Plancksche Konstante h und die Ruhemasse m des Elektrons lassen sich mit der Eigenperiode τ_0 so zusammensetzen, daß eine Größe von der Dimension einer Länge resultiert. Diese Länge ist von der Größenordnung des Atomradius des betreffenden Elementes.

Die Existenz einer Größenordnungsbeziehung in der Art

malen e/m -Werte in erster Linie eine Änderung der Ruhemasse m in den Atomen relativ zum Vakuum verantwortlich zu machen sein; denn diese hängt als scheinbare, elektromagnetische Masse von der Beschaffenheit des das langsam bewegte Elektron umgebenden Feldes ab, das im Nicht-Euklidischen Atominnern voraussichtlich anders beschaffen sein dürfte als im E. Vakuum. Die Veränderlichkeit von m mit dem Krümmungsmaße des Raumes drängt sich auch auf, wenn man versucht, die Plancksche Strahlungsformel von unserem Standpunkte aus abzuleiten.

1) F. F. Martens, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 153. 1902.

2) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 1912. p. 59 und die Zusammenstellung von F. A. Lindemann, ebenda p. 485. 1911.

von (VI) hat bereits früher Sommerfeld¹⁾ aus seiner zunächst in der gewöhnlichen Mechanik nicht zu begründenden Annahme eines endlichen Wirkungsquantums für Molekularprozesse hergeleitet. Es ist vom Standpunkte der Quantentheorie aus bemerkenswert, daß wir die gleiche Größenordnungsbeziehung hier nach einer Methode erhalten, die die Mechanik in durchsichtiger, d. h. geometrisch eindeutig geforderter Weise erweitert (vgl. hierzu auch unten p. 1443).

§ 5. Das Plancksche Wirkungsquantum als Maximalwert der Rotationsmomente der Geschwindigkeiten bei hyperbolisch-elastischen Bewegungen.

Führt man auf einer Kreisbahn in (IV) für A seinen Wert ein und berücksichtigt, daß $\dot{\varphi} = 2\pi\nu$, so wird

$$(6) \quad m \cdot \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 = \frac{2k_1}{\mathfrak{G}v^4 \left(\frac{\varphi'}{R} \right) \cdot R^2}.$$

Nach der dem Flächensatz entsprechenden Gleichung (III) wird beim Übergang zum C.G.S.-System

$$(7) \quad R^2 m \mathfrak{G} \sin^2 \left(\frac{\varphi'}{R} \right) \frac{d\varphi}{dt} = c R^2 = C.$$

Aus (6) und (7) folgt, wenn wir für m seinen Wert aus (5b) setzen,

$$C = \frac{k_1}{\pi \nu_0} \mathfrak{G}^2 \left(\frac{\varphi'}{R} \right)$$

und für $\varphi' = \infty$

$$(8) \quad C = \frac{k_1}{\pi \nu_0}$$

oder, da $k_1 = h \nu_0$, für endliches φ'

$$(9) \quad C = \frac{h}{\pi} \mathfrak{G}^2 \left(\frac{\varphi'}{R} \right)$$

und für unendlich große Kreise

$$(VIII) \quad C = \frac{h}{\pi}.$$

C ist nach (7) das Produkt aus der Masse des rotierenden Teilchens in den halben, auf die Zeiteinheit bezogenen Zuwachs der Fläche, die der doppelte Radiusvektor beschreibt, ein Ausdruck, der bei kleinen Lineardimensionen in das gewöhnliche E. Rotationsmoment der Geschwindigkeiten übergeht;

1) A. Sommerfeld, Conseil Solvay p. 362; vgl. auch P. Debye u. A. Sommerfeld diese Annalen (4) 41. p. 886. 1913.

wir können deshalb C als N.-E. Rotationsmoment der Geschwindigkeiten ansprechen. Dann ist nach (VIII) der Sinn des Ansatzes $k_1 = h\nu_0$ der, daß h.-e. Bewegungen um die verschiedensten Atome auf unendlich großen Kreisbahnen ein und dasselbe Rotationsmoment der Geschwindigkeiten zukommt, nämlich h/π . *Das Plancksche Wirkungsquantum ist also nach dieser Auffassung der mit π multiplizierte, für alle chemischen Atome gleiche Grenzwert des N.-E. Rotationsmoments bei sehr großen Kreisbahnen, die unter Wirkung der von den Atomzentren ausgehenden h.-e. Anziehungskraft beschrieben werden.*

Für Kreisbahnen beim E.-Newtonschen Potential ist das Rotationsmoment der Quadratwurzel aus dem Bahnradius proportional, für solche beim E.-elastischen Potential dem Quadrate desselben. In beiden Fällen wächst das Rotationsmoment unbegrenzt mit dem Radius. Es ist also eine das N.-E. elastische Potential vor dem gewöhnlichen Newtonschen und dem gewöhnlichen elastischen Potential auszeichnende Eigenschaft, daß ein endlicher Grenzwert des Rotationsmoments der Geschwindigkeiten, d. h. einer Größe von der Dimension des Wirkungsquantums auftritt. Wir haben somit bei Erfüllung unserer beiden ersten Forderungen gerade ein Kraftgesetz gefunden, bei dem entsprechend unserer dritten Forderung ein Wirkungsquantum eine besondere Rolle spielt. Das ist insofern bemerkenswert, als die beiden ersten Forderungen mit der dritten auf den ersten Blick keinerlei Beziehung zu haben scheinen.

Daß für h.-e. Kräfte der Grenzwert des Rotationsmoments endlich ist, folgt nach (8) aus der Form des h.-e. Gesetzes allein. Daß dieser Grenzwert aber universell für den Übergang von einem Zweikörpersystem Atom-Elektron zu jedem anderen gilt, ist nach (VIII) erst durch die Konstanz von h bedingt. Ähnlich ist das dritte Keplersche Gesetz, das die Quadrate der Umlaufzeiten für verschiedene Planeten ohne Berücksichtigung ihrer Massen den dritten Potenzen ihrer großen Bahnachsen proportional setzt, nicht aus der Form des Gravitationsgesetzes allein hergeleitet, sondern erst durch die Bemerkung, daß gravitierende und träge Masse einander proportional sind, d. h. durch Einführung der allgemeinen Gravitationskonstante G . G und h entsprechen sich also in dem Sinne, daß es die spezifischen Konstanten sind, die bei der himmlischen Schwere, bzw. in

Zur T
der At
Newton
worfen
besonde
im Sinn

S
An
wird d
Wirkun
das Co
hyperb
dimensi
schen
Fläche
Grenze
Euklid
D
der Gre
überein
werden
fachste
den At

1)
der Ges
vgl. N.
2)
ausführ
man de
raum g
geometr
Bianch
wöhnlic
gewöhn
(vgl. C
die Lo
trotz ih
(vgl. H

der Atommechanik, den Übergang zwischen den einzelnen dem Newtonschen bzw. dem hyperbolisch-elastischen Gesetz¹⁾ unterworfenen Zweikörpersystemen vermitteln. Diese Analogie zeigt besonders deutlich, daß die Einführung von h durch Gleichung (V) im Sinne der klassischen, stetigen Mechanik erfolgt.¹⁾

Zweiter Teil.

Anwendungen auf Physk.

§ 6. Begrenzung und Oberflächenladung des Atoms.

Außerhalb der positiven Oberflächenladung eines Kations wird der Raum wieder Euklidisch sein müssen, weil für die Wirkung der Ionen aufeinander, wie stets angenommen wird, das Coulombsche Gesetz gilt. Das könnte aber in einem hyperbolischen Raume mit einer Einheitsstrecke von Atomdimension nicht der Fall sein, weil dort an Stelle des Newtonschen das Potential $V = c/\mathfrak{L}g(r)$ tritt (vgl. unten p. 23). Die Fläche, die die Oberflächenladung trägt, erscheint so als die Grenze des N.-E. Raumes von der Einheitsstrecke R gegen den Euklidischen Raum der Einheitsstrecke ∞ .

Damit eine solche Abgrenzung geometrisch möglich sei, muß auf der Grenzfläche die Euklidische und die Nicht-Euklidische Geometrie übereinstimmen. Das ist der Fall auf einer Kugelfläche.²⁾ Wir werden also dazu geführt, in Übereinstimmung mit der einfachsten Auffassung der Gastheorie und der Elektronentheorie den Atomen bzw. dem Elektron (vgl. unten p. 1437 ff.) zunächst

1) Bezüglich der Einführung eines universellen Rotationsmoments der Geschwindigkeiten von Elektronen in quantenhaft unstetiger Weise vgl. N. Bohr, Phil. Mag. (6) 26. p. 15. 1913. Juli.

2) H. Liebmann, N.-E. Geometrie (1. Aufl. p. 110 u. 132). Eine ausführliche Begründung dieser Grenzbedingung läßt sich geben, wenn man den aus Vakuum, Atomionen und Elektronen bestehenden Gesamt-raum geometrisch betrachtet. Das Vakuum hat im Gesamt-raum den geometrischen Charakter einer sogenannten „Grenzhypersphäre“ (vgl. Bianchi-Lukat, Differentialgeometrie (1. Aufl.) p. 586), in der zwar gewöhnliche Euklidische Raumgeometrie gilt, die aber doch ein von dem gewöhnlichen E. Raume durchaus verschiedenes geometrisches Gebilde ist (vgl. Clebsch-Lindemann, Geometrie II 1. p. 514), gerade so wie sich die Lobatschewskijische Grenzkugelfläche und die gewöhnliche E. Ebene trotz ihrer identischen Planimetrie wesentlich voneinander unterscheiden (vgl. H. Liebmann l. c. p. 110).

einmal Kugelform zuzuschreiben. Die Atome erscheinen so als Ausnahmegebiete, die, im Gegensatz zu dem umgebenden materiellen freien Raum vom Krümmungsmaße 0, ein endliches Krümmungsmaß besitzen.

Ist der N.-E. Radius der Atomkugel gleich ϱ' cm, so ist ihre Oberfläche $4\pi R^2 \sin^2(\varrho'/R)$ cm². Zwischen dem N.-E. Kugelradius ϱ' und dem Euklidischen Kugelradius ϱ besteht also die Beziehung

$$(IX) \quad \varrho = R \sin\left(\frac{\varrho'}{R}\right) \quad \text{bzw.} \quad (X) \quad \varrho' = R \arcsin\left(\frac{\varrho}{R}\right).$$

Auf der Innenseite der Grenzfläche herrscht die nach außen gerichtete, auf einen positiven Aufpunkt der Ladung wirkende Feldstärke:

$$(10) \quad F = \frac{1}{e} \frac{dV}{d\varrho'} = \frac{2h\nu_0}{eR} \frac{\mathfrak{I}_3\left(\frac{\varrho'}{R}\right)}{\cos^2\left(\frac{\varrho'}{R}\right)}.$$

Wenn wir der Oberfläche des Atoms keine wahre Ladung zuschreiben, so ist der Vektor elektrische Verschiebung an ihr stetig. Es wird am einfachsten sein, die Dielektrizitätskonstante des Atominnern gleich 1 zu setzen. Dann durchsetzt auch der Vektor elektrische Kraft die Oberfläche stetig. F ist zugleich die Anzahl der Kraftlinien, die von 1 cm² der Oberfläche in den E. Raum hinausgehen; von der gesamten Oberfläche gehen $4\pi\varrho^2 F$ Kraftlinien aus; sie trägt eine Ladung von

$$(11) \quad \varepsilon = \varrho^2 F = \frac{h^2}{e\pi^2 R m} \mathfrak{I}_3^2\left(\frac{\varrho'}{R}\right),$$

wobei für ϱ sein Wert nach (IX) und für ν_0 nach (VII) eingeführt ist. Die Ladung ist, da die elektrische Kraft bzw. Verschiebung nirgends im Innern des Atoms oder an seiner Oberfläche unstetig wird, als eine Volumladung anzusehen, deren Dichte von der Entfernung vom Atomzentrum abhängt.¹⁾

§ 7. Abschätzung des elektrischen Elementarquantums aus der langwelligen Grenze der Eigenschwingungen.

Der Betrag der positiven Atomladung läßt sich nach (11) in einen Zusammenhang mit der Einheitsstrecke der Atome

1) Vgl. hierzu K. F. Herzfeld, Sitzungsber. der Wiener Akademie 121 IIa. p. 593. 1912.

bzw. ihren Eigenschwingungszahlen bringen. Da wegen der Äquivalenz der beiden Elektrizitäten bei einwertigen Ionen e gleich dem Elementarquantum e ist, so wird, wenn wir in (11) für ϱ' seinen Wert nach (X) einführen,

$$(XI) \quad e = \frac{q}{\sqrt{q^2 + R^2}} \sqrt[3]{\left(\frac{e}{m}\right) \frac{h^2}{\pi^2 R}}.$$

Für einen gegebenen Wert von R würde der aus (XI) sich berechnende Zahlenwert von e hiernach mit wachsendem q wachsen und für $q = \infty$ den Grenzwert erreichen:

$$(XII) \quad e_{\max} = \sqrt[3]{\left(\frac{e}{m}\right) \frac{h^2}{\pi^2 R}}.$$

Setzen wir e_{\max} gleich der Elementarladung, so können wir aus (XII) den größten mit diesem anderweitig bekannten Werte von e verträglichen Wert von R mit Hilfe von lauter bekannten Größen berechnen.¹⁾ Man erhält $R_{\max} = 2,2 \cdot 10^{-8}$ cm. Berechnet man umgekehrt aus dem größten, für ein positives Ion gefundenen Werte von $R_{\text{Rb}} = 2,42 \cdot 10^{-8}$ cm, der in der Tat dem berechneten R_{\max} sehr nahe kommt, die maximale, bei diesem Wert von R mögliche Ladung, so erhält man $e = 4,49 \cdot 10^{-10}$. Für das stärkste Alkalimetall, Caesium, für das der maximale Wert von R zu erwarten ist, ist ν_0 bisher nicht bestimmt. Aus einer von F. A. Lindemann²⁾ vorgenommenen Schätzung der Eigenwellenlänge zu $550 \mu\mu$ würde sich $e = 4,39 \cdot 10^{-10}$ berechnen. Am natürlichsten ist es wohl, diesen Wert hier mit dem strahlungstheoretischen von Planck³⁾ $4,67 \cdot 10^{-10}$ zu vergleichen; er weicht von ihm nur um etwa 5 Proz. ab.

Eine Dimensionalbeziehung von der Art der Relation (XII) hat schon A. E. Haas⁴⁾ angegeben. Er erhält

$$(12) \quad e = \sqrt[3]{\left(\frac{e}{m}\right) \frac{h^2}{\pi^2} \frac{1}{4\varrho_H}},$$

wobei ϱ_H der Atomradius des Wasserstoffes ist. Dabei macht er den Ansatz

1) Benutzt sind die Zahlenwerte von p. 11.

2) F. A. Lindemann, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 485. 1911.

3) M. Planck, Wärmestrahlung (2. Aufl.) p. 167. 1913.

4) A. E. Haas, Wiener Sitzungsber. 119 IIa p. 127 Gleichung 65. 1910. Vgl. auch H. A. Lorentz (Phys. Zeitschr. 11. p. 1252. 1910).

$$h\nu_0 = \frac{e^2}{q_H} {}^1)$$

der mit der für das von ihm benutzte Thomsonsche Atommodell²⁾ charakteristischen Beziehung

$$\nu_0 = \frac{e}{2\pi\sqrt{m}(q_H)^{\frac{3}{2}}} {}^3)$$

im allgemeinen, d. h. bei freier Verfügung über q oder ν_0 , wie Haber⁴⁾ bemerkt hat, unverträglich ist. Der besondere Halbmesser des Wasserstoffatoms bzw. die aus der Balmerschen Spektralformel ermittelte Eigenschwingungszahl desselben erhält dadurch eine zunächst nicht begründete absolute Bedeutung in demselben Sinne wie die universellen Konstanten h , e und m .

Als Dimensionalbeziehung ist unsere Gleichung (XII) mit (XI) gleichwertig; denn der Faktor

$$\frac{q}{\sqrt{q^2 + R^2}}$$

ist, da q und R beide von Atomdimension sind, von 1 nicht der Größenordnung nach verschieden. q kann aber in (XI) im Gegensatz zu q_H in (12) für die festen Werte von e , m , h noch jeden beliebigen Wert annehmen, da R von Atom zu Atom variabel ist. *Wir bleiben also von der schwer verständlichen Sonderstellung eines einzelnen Atomradius, wie sie bei Haas auftritt, frei.* Dies rührt offenbar daher, daß *unser Atommodell einen Parameter mehr besitzt als das von J. J. Thomson.* Denn bei diesem ist angesichts der vorgeschriebenen Gesamtladung der positiven Atomkugel konstanter elektrischer Dichte durch den Atomradius allein alles, insbesondere auch die Schwingungszahl des Elektrons, mitbestimmt, während bei uns *neben* dem Atomradius noch die eine von ihm unabhängige Schwingungszahl begründende Einheitsstrecke des Atominnenraumes auftritt.

1) l. c. Gleichung 28.

2) J. J. Thomson, Die Korpuskulartheorie der Materie. p. 100. Braunschweig 1908.

3) l. c. Gleichung 25.

4) F. Haber, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 1131. 1911. Versuche zur Behebung dieser Schwierigkeit sind außer von Herzfeld noch von A. Schidlof (diese Annalen (4) 35. p. 100. 1911); G. E. Gibson (Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 104. 1912); E. Wertheimer (Phys. Zeitschr. 12. p. 408. 1911) gemacht worden.

Das hier vorgeschlagene Atommodell, das wir im Gegensatz zu den meisten derartigen Modellen nicht willkürlich ausgewählt haben, sondern auf das wir mit Notwendigkeit geführt worden sind, erscheint als die N.-E. (Lobatschewskijsche) Verallgemeinerung desjenigen von J. J. Thomson. Insofern es in der Nähe des Atomzentrums in dieses übergeht (wie die h.-e. Kraft in die gewöhnliche elastische des Thomsonatoms), bleiben auch die bekannten für dieses Gebilde charakteristischen Beziehungen der Elektronenringe zum periodischen System¹⁾ für den Kern unseres Modells bestehen.

§ 8. Berechnung von Atomradien aus Eigenschwingungszahlen.

Man kann (XI) auch benutzen, um den Atomradius ρ aus dem Wirkungsquantum, dem Elementarquantum der Elektrizität und der Einheitsstrecke, bzw. der Eigenschwingungszahl des betr. Atoms, zu berechnen. Aus (XI) folgt:

$$(XIII) \quad \frac{\rho}{R} = \frac{e}{\sqrt{\left[\left(\frac{e}{m}\right) \frac{h^2}{\pi^2 R}\right]^{\frac{2}{3}} - e^2}}$$

Hiernach muß, mit wachsendem R , ρ/R zunehmen. Die absoluten Werte der Atomdurchmesser der Alkalien sind nicht genau bekannt. Doch hat man Grund²⁾ anzunehmen, daß sie den aus der Dichte und der Loschmidtschen Zahl bekannten³⁾ Atomabständen proportional sind. Nach (XIII) müssen dann also auch die Quotienten aus der Kante des Molekularwürfels λ und der Einheitsstrecke mit wachsendem R wachsen. Tab. II enthält die Werte von $\lambda/2R$ neben den Werten von R für die vier Alkalien.

Tabelle II.

	R	$\frac{\lambda}{2R}$		R	$\frac{\lambda'}{2R}$
Li	$1,85 \cdot 10^{-8}$ cm	0,745	Cl	$1,60 \cdot 10^{-8}$ cm	0,625
Na	2,04 „	0,826	Br	1,95 „	0,821
K	2,32 „	0,902	J	2,33 „	1,12
Rb	2,42 „	0,928			

1) J. J. Thomson, l. c. Vgl. auch L. Föppl, Stabile Anordnungen von Elektronen im Atom (Göttinger Dissertation 1912).

2) K. F. Slotte (Landolt-Börnstein, l. c. p. 145); F. A. Lindemann, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 1115. 1911.

3) Den Werten von p. 11 entspricht das Verhältnis Molmasse: Molekülmasse gleich $6,20 \cdot 10^{24}$.

Tab. II zeigt deutlich, daß die geforderte Beziehung zutrifft. Nach der benutzten Anschauung, sowie nach J. J. Thomson¹⁾ und anderen²⁾ sind nicht nur die eigentlichen Kationen, sondern auch die Atomkerne der Anionen positiv geladen. Die Durchmesser der Halogenatome kennen wir nicht, wohl aber die ihrer zweiatomigen Moleküle.³⁾ Wir können die Molekular- und Atomdurchmesser in erster Näherung einander proportional setzen. Tab. II enthält für die drei Halogene neben den Werten von R diejenigen von $\lambda'/2R$ (λ' = Molekular-durchmesser) nach Einstein. Die von (XIII) geforderte Beziehung ist, wie man sieht, auch für die Halogene deutlich erfüllt.

Wäre der Wert von e in (XIII) genau gleich dem Elementarquantum, so könnte man aus dieser Gleichung die *Atomradien ihrem Absolutwerte nach berechnen*. Indes, da sich nur der Maximalwert von e gerade gleich dem Elementarquantum ergeben hat, so wird im allgemeinen bei endlichen Atomradien zur Erfüllung von (XIII) e noch mit einem allerdings nicht sehr von 1 verschiedenen echten Bruche zu multiplizieren sein. Um ihn zu ermitteln, setzen wir in (XIII) für e , soweit es nicht in der Kombination e/m vorkommt, δe ein. Wir setzen diese Gleichung für zwei verschiedene Alkalien an (wir wählen dazu die extremen Li und Rb) und dividieren die beiden Gleichungen durcheinander. Dann können wir anstatt des Verhältnisses der Atomradien dasjenige der Kubikwurzeln aus den besser bekannten Atomvolumina einführen. Die R sind nach Tab. I bekannt; für e/m setzen wir, wie vorläufig stets, den Vakuumwert.⁴⁾ Dann ergibt sich⁵⁾

1) J. J. Thomson, l. c.

2) J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik I. p. 69. 1910; H. Kauffmann, Die Valenzlehre. p. 529. 1911.

3) A. Einstein (Landolt-Börnstein, l. c. p. 140ff.).

4) Vgl. oben p. 1427, Anm. 5.

5) Daß e sich um 23 Proz. von e unterscheidet, kann nicht wundernehmen, da auch die für das Innere der Atome experimentell gefundenen e/m -Werte (vgl. oben p. 1427, Anm. 5), um derartige Beträge von dem Kathodenstrahl-(Vakuum-)Wert abweichen. So ergab sich z. B. (vgl. P. Drude, Lehrbuch der Optik, p. 437. 3. Aufl. 1912) aus dem Zeemaneffekt der Cd Linie $480 \mu\mu$ e/m in elektromagnetischen Einheiten zu $2,4 \cdot 10^7$ statt des Vakuumwertes $1,76 \cdot 10^7$.

$\delta e = e = 3,61 \cdot 10^{-10} = 0,77 \cdot 4,67 \cdot 10^{-10} = 0,77 e$; also kommt

(XIII) auf die Form

$$(XIV) \quad \varrho = \frac{0,77 \cdot e \cdot R}{\sqrt{\left[\left(\frac{e}{m}\right) \frac{h^2}{\pi^2 R}\right]^{\frac{2}{3}} - (0,77 e)^2}}$$

Tabelle III.

	$\frac{\lambda}{2}$	ϱ_B	ϱ_L	$\left(\frac{2\varrho}{\lambda}\right)_B$	$\left(\frac{2\varrho}{\lambda}\right)_L$
Li	$1,38 \cdot 10^{-8}$ cm	$2,00 \cdot 10^{-8}$ cm	$1,55 \cdot 10^{-8}$ cm	1,45	1,12
Na	1,68 „	2,37 „	1,76 „	1,41	1,05
K	2,09 „	3,00 „	2,09 „	1,44	1,00
Rb	2,25 „	3,26 „	2,22 „	1,45	0,99

Tab. III enthält in der ersten Kolonne die halben Atomabstände, in der zweiten die nach (XIV), in der dritten die aus der Eigenschwingung entsprechend der ersten Kolonne¹⁾ nach F. A. Lindemann²⁾ berechneten Atomradien, in der vierten und fünften die Verhältnisse der Atomdurchmesser zu den Atomabständen entsprechend den beiden vorangehenden Kolonnen. Die Schwankung des Verhältnisses beträgt nach der hier gegebenen Formel 2,8 Proz. von seinem Mittelwert, fällt also innerhalb der Fehlergrenzen³⁾; nach der Formel von Lindemann beträgt die Schwankung 12,5 Proz. Daß die Atomdurchmesser größer erscheinen als die Atomabstände, bietet hier, wo sich die verschiedenen Atome als an sich leere, nur von Kraftlinien erfüllte Räume gleichen Krümmungsmaßes darstellen, keine Schwierigkeit.⁴⁾

§ 9. Elektron und Vakuum als Räume positiver bzw. verschwindender Krümmung im Verhältnis zu den negativ gekrümmten Atomen.

Um vom elektrisch-positiven Atomkern zum Elektron überzugehen, brauchen wir das Vorzeichen der elektrisch-

1) D. h. für kubische Lagerung der Atome; bei tetraedrischer Lagerung wären die ϱ_L noch mit einem konstanten Faktor zu multiplizieren, was aber an dem Betrage der Schwankung in Kolonne 5 natürlich nichts ändert.

2) F. A. Lindemann, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 485. 1911.

3) R. Pohl u. P. Pringsheim, ebenda, p. 59. 1912.

4) Durchdringung der Atomräume wird unter anderen auch angenommen von J. J. Thomson, l. c. p. 118 und A. Heydweiller, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 325. 1913.

elastischen Kraft in der Nähe des Atomzentrums nicht umzukehren. Vielmehr ergibt sich eine negative statt einer positiven Ladung durch bloße Änderung im Vorzeichen des Krümmungsmaßes. Im sphärischen Raum positiver Krümmung ist die anziehende elastische Kraft auf einen negativen Aufpunkt durch das Potential gegeben $V = k \operatorname{tg}^2(r)$, wobei k auch hier wieder eine wesentlich positive Konstante sei. In der auf

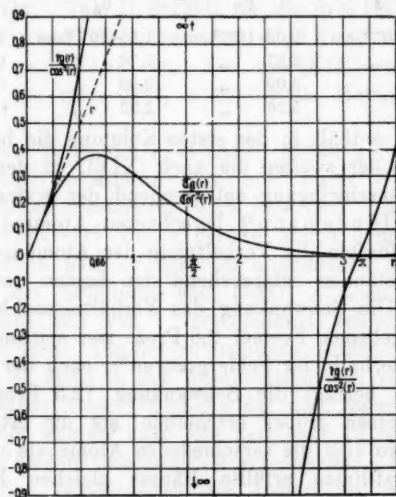


Fig. 1.

die Einheitsstrecke des sphärischen Raumes bezogenen Entfernung r vom Elektronenmittelpunkt ist

$$-\frac{dV}{dr} = \frac{-2k \operatorname{tg}(r)}{\cos^2(r)}.$$

Solange $r < \pi/2$; ist der Ausdruck rechts wesentlich negativ und stellt eine Kraft dar, die einen negativen Aufpunkt nach dem Zentrum zu treibt. Für $\pi/2 < r < \pi$ haben wir dagegen eine Kraft, die einen negativen Aufpunkt vom Zentrum wegtreibt. Legen wir um den Mittelpunkt eine Kugel mit einem Radius $\pi/2 < r < \pi$, so wird diese von Kraftlinien durchsetzt, welche, da sie die Bewegungsrichtung der positiven Ladung angeben, nach innen gerichtet sind. Diese Kugel trägt also nach üblicher Auffassung eine negative elektrische Ladung.

Fig. 1 zeigt den Verlauf der den elektrischen Kräften im Elektron bzw. im Atom proportionalen Funktionen

$$(XV) \frac{1}{2k_{(+)}} \cdot \frac{dV_{(+)}}{dr} = \frac{\operatorname{tg} r}{\cos^2(r)} \quad \text{bzw.} \quad (XVI) \frac{1}{2k_{(-)}} \cdot \frac{dV_{(-)}}{dr} = \frac{\mathfrak{E}_g(r)}{(\mathfrak{E}_0 r^2)}$$

Man sieht daran die Übereinstimmung der elastisch-elektrischen Kräfte in der Nähe des Atom- bzw. Elektronenmittelpunktes ($r = 0$), sowie den Vorzeichenwechsel der elektrischen Kraft bzw. der durch die Grenzfläche gegen das Vakuum abgegrenzten Oberflächenladung, wenn $r = \varrho'/R$ bei sphärisch-elastischem Potential aus dem ersten in den zweiten Quadranten übergeht. Bei der hyperbolisch-elastischen Kraft tritt ein derartiger Vorzeichenwechsel nicht ein; dagegen existiert ein Maximum¹⁾. Wie man sieht, hat das elastische Feld im sphärischen Raum eine völlig andere Struktur wie im hyperbolischen; die Unsymmetrie der beiden Elektrizitäten, die sich vor allem in dem Fehlen positiver Elektronen zeigt, erscheint so verständlich.

Für $1/R^2 = 0$ oder $R = \infty$ wird, bei jedem endlichen Werte des von außen betrachteten Kugelradius, $\varrho/R = \varrho'/R = 0$ und, nach (11), $\epsilon = 0$; ein in das Vakuum eingebetteter Raum vom Krümmungsmaße 0 zeigt also bei keinem Durchmesser Oberflächenladung und besitzt in seinem Innern kein Kraftfeld. Er unterscheidet sich in nichts von dem umgebenden Vakuum, von dem er ein Teil ist.

Während also für eine unendlich große Einheitsstrecke (das Vakuum) im Gegensatz zu den Atomen die h.-e. Kraft verschwindet, verhält es sich mit der zweiten möglichen periodischen Kraft²⁾, der Newton-Coulombschen, gerade umgekehrt. Zwei endliche Ladungen ergeben nämlich innerhalb des Atoms kein merkliches Newton-Coulombsches Potential aufeinander. Das für negativ gekrümmte Räume verallgemeinerte Newton-Coulombsche Potential hat die Form (vgl. oben p. 1431):

$$(XVII) \quad V = \frac{e}{\mathfrak{E}_g(r)}$$

1) Bezüglich der physikalisch-chemischen Bedeutung dieses Maximums vgl. unten p. 1444.

2) Vgl. oben p. 1419.

Für das Vakuum, wo $R = \infty$, wird

$$V_{\text{Vakuum}} = \frac{e}{r} = \frac{e R_{\text{Vakuum}}}{\varrho}.$$

Da V_{Vakuum} für endliches, in Zentimetern gemessenes ϱ und für im C.G.S.-System endliche Ladungen in diesem System einen endlichen Betrag hat, so muß e verschwinden. Im Atom ist im allgemeinen r und damit auch $\mathfrak{I}g(r)$ ein von 1 nicht allzu stark verschiedener endlicher Wert, so daß V nach (XVII) innerhalb des Atoms verschwindet. Die absoluten Werte der Einheitsstrecke bedingen also, daß auf Ladungen innerhalb des Vakuums von den beiden möglichen periodischen Kräften praktisch nur die verallgemeinerte Newton-Coulombsche, innerhalb des Atoms praktisch nur die verallgemeinerte elastische zur Wirkung gelangt; d.h. Elektronen¹⁾ und auch elementare Dipole²⁾ verhalten sich *innerhalb des Atoms* wie reine Aufpunkte und entsenden kein merkliches Kraftliniensystem in die Umgebung. *Man sieht, daß die verallgemeinerte elastische Kraft als wirk-same Kraft im Innern der Materie der verallgemeinerten Newton-Coulombschen, die innerhalb des Vakuums wirkt, in diesem Sinne gleichberechtigt zur Seite tritt.*

§ 10. Konvektiver Energieaustausch³⁾ des Atoms nach Planck-schen Energiequanten.

Ist ϱ' der im Innern des Atoms gemessene Radius der Atomkugel, so entspricht, wie man ableiten kann, unter allen im Innern des Atoms möglichen geschlossenen Bahnen der Kreis mit dem Radius ϱ' der größten Energie. Sie beträgt:

$$(13) \quad E_{\text{max}} = h \nu_0 \mathfrak{I}g^2 \left(\frac{\varrho'}{R} \right) \left(2 - \mathfrak{I}g^2 \frac{\varrho'}{R} \right).$$

Ist die Energie des eintretenden Elektrons $E > E_{\text{max}}$, so wird es nicht innerhalb des Atoms bleiben, sondern dasselbe

1) An der Grenze zwischen dem positiven Atomkern und dem Vakuum müssen aber natürlich trotzdem pro Elektron $4\pi e$ Kraftlinien einmünden, da sonst beim Übergang eines Kathodenstrahlelektrons in das Atominnere scheinbar negative Elektrizität verschwinden würde.

2) Vgl. unten p. 1444.

3) Vgl. W. Wien, Ann. d. Phys. 23. 433. 1907; A. Sommerfeld, Conseil Solvay p. 369; M. Planck, Sitzungsber. d. Berliner Akademie. p. 352. 1913.

vor Ablauf einer Periode der dem betreffenden Energiewert (vgl. oben Gleichung (5a)) zugehörigen Eigenschwingung wieder verlassen. Die Energieabgabe während einer Periode spielt dabei keine Rolle, weil das logarithmische Dämpfungsdekrement der Schwingung eines molekularen Oszillators eine kleine Zahl ist.¹⁾ Andererseits ist der minimale Energiewert, mit dem das Elektron in das Atom eintreten kann, derjenige, der der Eintrittsgeschwindigkeit Null entspricht, so daß es nur die dem Radius der Atomkugel entsprechende potentielle Energie enthält. Es ist

$$(14) \quad E_{\min} = h \nu_0 \Im g^2 \left(\frac{q'}{R} \right).$$

Für einigermaßen beträchtliche Werte von q'/R wird $\Im g^2 q'/R = 1$, so daß dann

$$(XVIII) \quad \underline{E_{\max} = E_{\min} = E = h \nu_0}.$$

Die Aufnahme oder Abgabe eines Elektrons durch einen positiven Atomkern hat also bei hinreichend großem Atomradius eine un- stetige Aufnahme oder Abgabe gerade eines Energiequantums der betreffenden Periode zur Folge.

Bei endlichen Atomradien ist der Schwankungsbereich der Energie

$$(15) \quad E_{\max} - E_{\min} = \Delta E = h \nu_0 \cdot \frac{(q R)^2}{(q^2 + R^2)^2} = h \nu_0 \alpha,$$

der Mittelwert der zugeführten Energie

$$(16) \quad \frac{E_{\max} + E_{\min}}{2} = E_m = h \nu_0 \left(1 - \frac{2 R^4 + R^2 q^2}{2 (q^2 + R^2)^2} \right) = h \nu_0 (1 - \beta).$$

Tab. IV gibt für die vier Alkalien die Zahlenwerte von α und β , sowie den relativen Schwankungsbereich der Energie $\Delta E/E_m$.

Tabelle IV.

	α	β	$\Delta E/E_m$	Aufladungspotential berechnet
Li	0,25	0,35	0,38	1,10 Volt
Na	0,25	0,32	0,37	0,91 „
K	0,24	0,27	0,33	0,67 „
Rb	0,23	0,26	0,31	0,59 „

1) M. Planck, Wärmestrahlung (1. Aufl.). p. 111.

Für den gleichzeitigen Eintritt oder Austritt von n Elektronen ist die Breite des Energiebezirkes $n \cdot \Delta E$, der Mittelwert $n \cdot E_m$. In Fig. 2 ist für Rubidium in der Umgebung von E_m , $2E_m$ usw. der aufnehmbare Energiebezirk in Form einer Erhebung eingetragen. Die ersten drei Energiebezirke erscheinen noch voneinander getrennt, während die Bezirke



Fig. 2.

vom dritten und vierten an miteinander zusammenfallen. Die ausgezeichnete Rolle eines bestimmten Energiewertes und seiner Multipla findet also einen deutlichen Ausdruck.

§ 11. Ableitung des Einsteinschen lichtelektrischen Quantengesetzes.

Da von allen inneren Bahnen, die die Oberfläche des Atoms berühren, die Kreisbahn die größte Energie besitzt, so ist die zu ihr gehörige lebendige Kraft die größte, mit der das Elektron das Atom verlassen kann. Diese lebendige Kraft beträgt nach (13):

$$(XIX) \underline{L} = h\nu_0 \mathfrak{Tg}^2\left(\frac{q'}{R}\right) \left(1 - \mathfrak{Tg}^2\left(\frac{q'}{R}\right)\right) = \frac{h\nu_0 \mathfrak{Tg}^2\left(\frac{q'}{R}\right)}{\mathfrak{Cof}^2\left(\frac{q'}{R}\right)} = h\nu_0 \left(\frac{qR}{R^2 + q^2}\right)$$

Der Faktor von $h\nu_0$ ist das in Tabelle IV berechnete α der Gleichung (15). Da α für die verschiedenen Alkalien sehr nahezu¹⁾ konstant ist, so ist also die maximale lebendige Kraft, mit der ein Photoelektron abgeschleudert wird, der Eigenschwingungszahl des betreffenden Alkalis proportional. Das ist aber nichts anderes wie das Einsteinsche Gesetz der lichtelektrischen Energie²⁾ für den Fall vollkommener Resonanz.³⁾ Wenn wir hier die

1) Wenn q proportional mit R wird, ist α streng konstant. Ein derartiger in geometrischer Beziehung einfacher Ansatz wird in der Tat für eine Ableitung der Planckschen Strahlungsformel erforderlich (vgl. auch oben p. 1427, Anm. 5). Der nach p. 1434 erforderlichen Variabilität von q bzw. R in Gleichung (XI) wird dann durch die Veränderlichkeit von m (vgl. p. 1427, Anm. 5) Rechnung getragen.

2) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 132. 1905.

3) Vgl. A. Sommerfeld, Conseil Solvay, p. 349.

kinetische Energie nahezu $L = \frac{1}{4} h \nu_0$ finden, während Einstein bzw. Sommerfeld $L = h \nu_0$ setzt, so läßt sich über den Zahlenfaktor zurzeit noch keine experimentelle Entscheidung treffen.¹⁾ In Kolumne 4 der Tab. IV sind die nach (XIX) berechneten Aufladepotentiale in Volt zusammengestellt.

Auch hier wird wieder, wie oben p. 1429, ein typischer Satz der Quantentheorie durch reine Anwendung des Hamiltonschen Prinzips unter geometrisch eindeutig geforderter Erweiterung des Ausdrucks für die lebendige Kraft erhalten. Bisher dagegen ist derselbe nur mit Hilfe der die möglichen Naturprozesse in zunächst schwer verständlicher Weise einschränkenden Einführung des Wirkungsquantums von Sommerfeld²⁾ gewonnen worden.

Die erhaltenen Resultate über den Austausch der Energie nach Quanten und das Einsteinsche lichtelektrische Gesetz sind der h.-e. Kraft eigentümlich. Für das von Haas benutzte Thomsonsche Atommodell mit Euklidisch-elastischen Kräften im Innern konvergiert $\Delta E/E_m$ für wachsende Bahnradien nicht gegen Null, sondern ist konstant $2/3$. Die maximale lebendige Kraft des austretenden Elektrons wird nicht mit ν_0 , wie es nach der Quantentheorie sein soll, sondern mit $\nu_0^{\frac{2}{3}}$ proportional.

Dritter Teil.

Anwendungen auf Chemie.

§ 12. Indifferenzzone der hyperbolisch-elastischen Kraft für Dipole (neutrale Atome).

In den organischen und anorganischen Komplexverbindungen befinden sich im Gegensatz zu den geschmolzenen Elektrolyten die Atome in festen Gleichgewichtslagen relativ zueinander. Daher ist für die Komplexverbindungen das Bild des Mikroplanetensystems, bei dem der anziehenden Kraft durch die Zentrifugalkraft das Gleichgewicht gehalten wird, nicht anwendbar, und wir brauchen neben den anziehenden wirkliche abstoßende Kräfte. Da man über deren Natur zurzeit nichts Sicheres weiß, so ist die Bemerkung von Interesse,

1) Vgl. hierzu A. Sommerfeld, l. c., p. 359.

2) l. c. p. 346 ff., vgl. auch P. Debye und A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 41. p. 884. 1913.

daß in den h.-e. Kraftfeldern der Atome eine Indifferenzzone existiert, in der nur ein neutrales Atom, ein Dipol, nicht aber ein Ion sich in stabilem Gleichgewicht befindet.

Der erste Differentialquotient des h.-e. Potentials, also auch der Absolutwert der h.-e. Kraft besitzt nämlich, wie man schon aus Fig. 1 sieht, ein Maximum, das sich aus $d^2 V/dr^2 = 0$ bestimmt. Man erhält $\sin^2(r_{\max}) = \frac{1}{2}$ bzw.

$$(XX) \quad r_{\max} = 0.6585.$$

Wir fassen etwa ein von einem C-Atom angezogenes neutrales Cl-Atom entsprechend der Korpuskulartheorie der Materie als ein System verschiedener geladener Teilchen von insgesamt verschwindender Ladung auf, am einfachsten als einen Dipol oder als ein System von Dipolen, die fest mit dem Zentrum des Atoms verbunden sind.¹⁾ Dann werden die Kräfte des dem C-Atom zugehörigen h.-e. Feldes es in die durch $r = 0,6585$ charakterisierte kritische Zone des C-Atoms treiben, gerade wie ein Magnet in einem Magnetfelde an die Stelle größter Kraftliniendichte getrieben wird; dort findet es seine Gleichgewichtslage. Umgekehrt sucht das Cl-Atom das Dipolsystem des C-Atoms in seine Zone maximaler Kraftintensität zu ziehen.

§ 13. Berechnung der Dissoziationswärmen und Molekulardurchmesser von Metalloiden.

Zu übersichtlichen Verhältnissen kommt man in dem Falle zweier gleichartiger aufeinander wirkender Atome, d. h. bei den *zweiatomigen elementaren Gasen*. Hier stellt das gesamte Molekül, etwa dasjenige von J_2 , einen Raum konstanter Krümmung R vor, in welchem wir uns die Dipolsysteme in den Atomzentren liegend denken können. Die Gleichgewichtslage ist dann nach (XX) einfach durch die Entfernung der Atomzentren $\rho' = 0,6585 R$ gegeben. Die Dissoziationswärme von J_2 entspricht dabei der Überführung der beiden Dipolsysteme aus der Entfernung ρ' in die Entfernung ∞ . Die Wechselwirkung der Dipolsysteme aufeinander verschwindet nach p. 1440. Wir nehmen weiter an, daß die Achsen der Dipolsysteme klein

1) Dies tut z. B. M. Reinganum, Ann. d. Phys. 38. p. 652. 1912.

gegen ϱ' seien, was nach Debye¹⁾ und anderen²⁾ in der Tat der Fall ist, und bestimmen das Moment des Gesamtdipols je eines Atoms aus der experimentell ermittelten Dissoziationswärme des Jods. Sei n die Anzahl elementarer Dipole, von denen jeder ein positives und ein negatives Elementarquantum trägt, im Zentrum eines Jodatoms, l die Achse des einzelnen Dipols, $\mu = nle$ (17) das Moment des gesamten Dipols eines Atoms. Da l klein gegen ϱ' ist, so wird die zur vollständigen Dissoziation eines Grammmoleküls Jod erforderliche Arbeit in kleinen Kalorien:

$$(XXI) \quad D' = 2,387 \cdot 10^{-8} \cdot 6,20 \cdot 10^{23} \cdot 4\mu \frac{h\nu_0}{eR} \cdot \frac{\mathfrak{L}_g(0,6585)}{\mathfrak{Coi}^2(0,6585)}.$$

D' , die Dissoziationswärme bei konstantem Volumen für Zimmertemperatur, auf die sich die Werte von ν_0 und R beziehen, ist nach Bjerrum³⁾ 35 700 cal.; dann folgt aus (XXI) $\mu = 39,4 \cdot 10^{-19}$. Debye⁴⁾ fand für eine Reihe von Substanzen aus dem Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante als Mittelwert des Moments eines einwertigen Dipols $5,4 \cdot 10^{-19}$. Somit ist $n = 39,4/5,4 = 7,3$; d. h. das Jod zeigt merklich die Valenz 7. Das ist aber seine Maximalvalenz, wie sie sich in den Periodaten betätigt und wie sie in seiner Stellung in der 7. Vertikalkolumne des periodischen Systems zum Ausdruck kommt.⁵⁾ Dem mittleren Moment von Debye entspricht ein Mittelwert der Achse des Dipols von $0,11 \cdot 10^{-8}$ cm,⁶⁾ eine Länge, die, wie es sein muß, gegen $\varrho' = 0,6585 R = 1,53 \cdot 10^{-8}$ klein ist. Berechnet man umgekehrt die Dissoziationswärme, indem man das Moment eines einwertigen Dipols gleich $5,4 \cdot 10^{-19}$ und n entsprechend der Maximalvalenz des Jods

1) P. Debye, Phys. Zeitschr. 13. p. 97. 1912.

2) Vgl. hierzu unten diese Seite, Anm. 6.

3) N. Bjerrum, Zeitschr. f. phys. Chemie. 81. p. 291. 1912.

4) P. Debye, l. c.

5) Diese Beziehung kann zunächst wohl nur als eine merkwürdige Zahlenübereinstimmung angesehen werden, da die von P. Debye und anderen berechneten Momente molekularer Dipole natürlich auf der Grundlage Euklidischer Vorstellungen ermittelt worden sind.

6) Sehr nahe der gleiche Wert wird auch nach einer Reihe anderer Methoden erhalten (vgl. Rutherford u. Mc. Cling, Phys. Zeitschr. 2. p. 53; Reinganum, Ann. d. Phys. 10. p. 349. 1903 und ebenda 38. p. 649. 1912).

gleich 7 setzt, so erhält man $D' = 34200$ cal. Dieser Wert stimmt mit dem von Bjerrum gefundenen innerhalb der Versuchsfehler¹⁾ überein. Identifiziert man allgemein n in (17) mit der Ordnungszahl der betreffenden Vertikalkolumne im periodischen System und setzt wieder $\mu/n = 5,4 \cdot 10^{-10}$, so bekommt man für die Dissoziationswärme eines zweiatomigen Gases der n ten Vertikalkolumne

$$(XXII) \quad D' = 1,69 \cdot 10^{-10} n \frac{v_0}{R} = 2,79 \cdot 10^{-10} \cdot n v_0^{\frac{3}{2}}.$$

Tab. V gibt für 5 Metalloide die nach (XXII) berechneten nebst den gefundenen Wärmetönungen.

Tabelle V.

	Dissoziationswärmen.		
	ber.	gef.	$Nh v_0$
$\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$	106 000 cal.	113 000 ²⁾ cal.	135 800 cal.
$\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}$	58 800 "	55 300 ³⁾ "	91 900 "
$\text{J}_2 \rightarrow 2 \text{J}$	34 200 "	$\left\{ \begin{array}{l} 35 700^4) \\ 35 760^5) \end{array} \right.$ "	$\left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} 35 700^4) \\ 35 760^5) \end{array} \right.}} \right\} 64 000 "$
$\text{S}_2 \rightarrow 2 \text{S}$	81 000 "	ca. 90 000 ⁶⁾ "	126 300 "
$\text{P}_2 \rightarrow 2 \text{P}$	71 000 "	" 80 000 ⁶⁾ "	130 100 "

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist sehr befriedigend. Dies tritt noch deutlicher hervor, wenn man die in Kolumne 3 enthaltenen, auf g-cal. umgerechneten Werte von $Nh v_0$ betrachtet. Man sieht, daß auch sie zwar Werte von der Größenordnung der betreffenden Wärmetönung darstellen; aber man kommt, wie ein Vergleich mit Kolumne 1 und 2 zeigt, zu Resultaten von einer ganz anderen, höheren

1) Die Bjerrum l. c. jedenfalls auf mehr als 1260 cal. veranschlagt

2) M. Pier, Zeitschr. f. physik. Chem. 62. p. 394, 417. 1908.

3) O. Brill, Zeitschr. f. physik. Chem. 57. p. 721. 1907.

4) N. Bjerrum, l. c.

5) Berechnet für Zimmertemperatur (17° C.) nach Starck u. Bodenstein (Zeitschr. f. Elektrochemie 16. p. 961. 1910) aus der Dissoziationswärme bei etwa 1000° C. Die Dissoziationswärme für konstantes Volumen bei der absoluten Temperatur T ist:

$$U_T = 35480 + (3,5 - R) T - 0,0019 T^2.$$

6) Mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems geschätzt von H. v. Wartenberg, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 56. p. 332. 1908.

Ordnung der Genauigkeit, wenn man die allgemeine Regel, die die Wärmetönung der Eigenschwingungszahl proportional setzt, die aber mangels einer präzisen Vorstellung vom Wesen des Wirkungsquantums zurzeit keine durchsichtige Bedeutung besitzt, durch unsere mechanisch präzisierte Hypothese ersetzt. Es gelingt also, Wärmetönungen von chemischen Prozessen, bei denen im Gegensatz zu der Wechselwirkung der Alkalien und Halogene der elektrische Charakter der Reaktion sich wesentlich optisch bemerkbar macht, durch rein elektromagnetische Daten darzustellen, nämlich durch die Temperaturveränderlichkeit der Dielektrizitätskonstanten, die Dispersion des Brechungs-exponenten, die Konstante h der Planckschen Strahlungstheorie und die Konstanten e und e/m der Elektronentheorie.

Die durch die Bedingung $\varrho' = 0,6585 R$ bestimmte Gleichgewichtslage der Atome in den zweiatomigen Gasmolekülen führt zu einer unteren Grenze für die Molekulardurchmesser, die wir bei den Halogenen mit Daten anderer Herkunft vergleichen können. Um den N.-E. Zusammenhang der beiden Atomräume zu wahren, müssen die je eines der beiden Halogenatome abgrenzenden Kugeln sich mindestens berühren, wenn nicht schneiden (vgl. Fig. 3). Im ersteren Falle ist die Summe der Atomquerschnitte

$$Q = 2\pi R^2 \sin^2\left(\frac{\varrho'}{2R}\right),$$

also der Durchmesser des kugelförmig gedachten Moleküls

$$(XXIII) \quad \sigma = \sqrt{\frac{4Q}{\pi}} = 2\sqrt{2} \sin(0,3293) \cdot R.$$

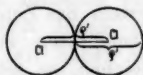


Fig. 3.

Tabelle VI.

	ber.	gef.
σ_{Cl_2}	$> 1,52 \cdot 10^{-8}$ cm	$2,0 \cdot 10^{-8}$ cm
σ_{Br_2}	$> 1,85$ „	3,2 „
σ_{J_2}	$> 2,21$ „	5,2 „

Tab. VI enthält die nach (XXIII) berechneten Minimalwerte von σ nebst den von Einstein¹⁾ aus den Diffusionskoeffizienten ermittelten Werten von σ .

1) Landolt-Börnstein, I. c. p. 140ff.

Die theoretisch bestimmten Minimalwerte liegen bei allen drei Halogenen, wie es sein muß, unterhalb, und zwar *wenig unterhalb* der anderweitig ermittelten Durchmesser; die Reihenfolge der Minimalwerte ist die gleiche wie die der Durchmesser selbst.

§ 14. Konstitution der anorganischen (elektrolytischen) und der organischen (komplexen) Verbindungen (Maß der Komplexbildungstendenz, Molekulardurchmesser von Verbindungen, Beziehungen zum periodischen System.)

Außer bei den zweiatomigen elementaren Gasen liegen die Strukturverhältnisse chemischer Verbindungen noch in einem zweiten Falle von unserem Standpunkt aus besonders einfach. *Spiele nämlich in einem Molekül ein einzelnes Atom die Rolle des Zentralatoms*, des eigentlichen Anziehungszentrums, um das sich die übrigen Atome zu einer elektrolytisch nicht dissoziierbaren Verbindung gruppieren, wie etwa der Kohlenstoff in einer Verbindung vom Typus des Kohlenstofftetrachlorids, so können wir die übrigen Atome näherungsweise als bloße Dipole im Felde des Zentralatoms ansehen; diese werden sich dann in der kritischen Zone des Zentralatoms im Gleichgewicht befinden, ohne daß die Wirkung ihres h.-e. Feldes auf das Dipolsystem des Zentralatoms merklich wird. Da die Momente der elementaren einwertigen Dipole nicht sehr voneinander abweichen, so setzen wir allgemein für einen solchen Dipol im Felde des Zentralatoms nach p. 29 als Mittelwert der Achsenlänge $l = 0,11 \cdot 10^{-8}$ cm. Wir können dann *ein Maß für die Haftintensität eines solchen idealen Dipols an einem bestimmten Zentralatom* in der Weise finden, daß wir die Arbeit, welche zur Überführung des Dipols aus seiner Gleichgewichtslage ins Unendliche nötig ist, mit der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms¹⁾ $\frac{3}{2} \times T$ bei der betreffenden Temperatur, z. B. Zimmertemperatur ($T = 290^\circ$ absol.), vergleichen. Das genannte Verhältnis wird (vgl. Gleichung (XXI) und XXII):

$$(XXIV) \quad v = \frac{4l}{3 \times T} \cdot \frac{h \nu_0}{R} \cdot \frac{\mathcal{E}_g(0,6585)}{\mathcal{E}_0^2(0,6585)} = 15,4 \cdot 10^{-23} \nu_0^{\frac{3}{2}}.$$

1) $x = 1,34 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$ (M. Planck, Wärmestrahlung, 2. Aufl. p. 166).

Tab. I enthält in der dritten Kolumne die Werte von v . Es ist bemerkenswert, daß der Kohlenstoff mit seinem v -Werte 18,1 bei weitem an der Spitze steht. Dies entspricht der besonders ausgebildeten Fähigkeit¹⁾ dieses Elementes, komplexe, elektrolytisch nicht dissoziierbare Verbindungen zu liefern.

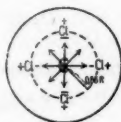


Fig. 4.



Fig. 5.

Fig. 4 und 5 stellen von dem gewonnenen Standpunkt aus die Struktur zweier typischer komplexer, organischer bzw. elektrolytischer, anorganischer Verbindungen dar. Bei CCl_4 ruhen die neutralen Cl-Dipole in der kritischen Zone des C-Atoms. Ihre Wechselwirkung untereinander und mit den den positiven Atomkern des Kohlenstoffs neutralisierenden Elektronen verschwindet nach p. 1440. Durch die feste Lage der Cl-Atome werden die bei verschiedenartiger Substitution derselben auftretenden optischen Isomeren des asymmetrischen C-Atoms verständlich. Bei NaCl hingegen sind, wie das Verhalten in wässriger Lösung und noch andere Gründe²⁾ vermuten lassen, bereits im elektrolytisch nicht dissoziierten Molekül beide Atome einsinnig entgegengesetzt geladen; eine statische, einer bestimmten Struktur im organisch-chemischen Sinne entsprechende Gleichgewichtslage ist unmöglich; wir haben vielmehr den stationären Zustand, bei welchem die Zentrifugalkraft den Coulombschen Atomkräften die Wage hält (vgl. oben p. 1443).

Der Radius der kugelförmigen Indifferenzzone des Kohlenstoffatoms bildet angesichts der tetraedrischen Anordnung der Substituenten jedenfalls die untere Grenze für die möglichen Molekularradien von C-Verbindungen. Der Minimalwert des Durchmessers wird so von außen betrachtet $2R \sin(0,6585) = R\sqrt{2}$, d. h., da R gleich $1,24 \cdot 10^{-8}$ cm, gleich $1,75 \cdot 10^{-8}$ cm.

Tab. VII enthält die Durchmesser der Gasmoleküle der C-Verbindungen, soweit sie bekannt sind.³⁾

1) Vgl. z. B. G. Hirschfeldt-Hansen, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 79. p. 326. 1913.

2) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie. 17. p. 608. 1911.

3) Vgl. Landolt-Börnstein, l. c. p. 140ff.

Tabelle VII.

	$\sigma \cdot 10^8$			$\sigma \cdot 10^8$
$C(H_4)$	2,3	Äthylalkohol	$C(H_2OH, CH_3)$	3,3; 5,2
$C(H_3)$ (OH)	4,0	Äthylen	$C(H_2, CH_2)$	3,3; 3,3; 2,1
$C(H_2)$ (Cl)	3,1	Cyan	$C(N, CN)$	1,9
(H)				
$C(Cl_3)$	4,4; 8,0	Methylacetat	$C(H_3, O_2C_2H_5)$	3,5
$C(S_2)$	7,3	Äthyläther	$C(H_3, CH_3-OC_2H_5)$	4,4; 7,6
$C(O_2)$	2,9; 1,8; 2,9	Äthylacetat	$C(H_3, CH_2-O_2C_2H_5)$	3,85
$C(O)$	2,9; 1,9; 2,7	Aceton	$C(H_3, CO-CH_3)$	3,5; 7,1
		Isopentan	C_5H_{12}	4,1
		Benzol	C_6H_6	3,7

Die Werte bleiben, wie man sieht, sämtlich oberhalb der geforderten Minimalgrenze $\sigma = 1,75 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die übrigen Verbindungen, bei denen eines der Elemente der Tab. I als Zentralatom fungiert und deren Durchmesser man kennt,¹⁾ sind HCl, H_2S und SO_2 . Bei diesen ist über die sterische Lagerung nichts bekannt, und man kann nur sagen, daß der Molekulardurchmesser jedenfalls so groß sein muß, daß die N.-E. Entfernung zwischen dem Mittelpunkt des Zentralatoms und dem Dipol vollständig innerhalb der Molekularkugel liegt. Der von außen betrachtete Molekulardurchmesser muß also größer sein als $2R \sin(0,3293) = 0,671 R$.

Tabelle VIII.

	$\sigma \cdot 10^8$	$R\sqrt{2} \cdot 10^8$	$0,671 \cdot R \cdot 10^8$
Cl-H	1,8	2,26	1,07
S-H ₂	2,2	2,35	1,11
S-O ₂	1,7		

Tab. VIII zeigt, daß auch bei den drei in Rede stehenden Gasen die gefundenen Durchmesser die theoretischen Minimalwerte der letzten Kolumne überschreiten. Dagegen bleibt hier im Gegensatz zu den C-Verbindungen σ kleiner als $R\sqrt{2}$. Dies deutet darauf hin, daß in den Molekülen von SO_2 und SH_2 die Verbindungslinien des Zentralatoms mit den beiden O- bzw. H-Atomen keinen Winkel von 180° miteinander bilden.

Besonders nützlich erweist sich die p. 1449 vorgeschlagene

1) Landolt-Börnstein, l. c. p. 140 ff.

Auffassung der elektrolysierten und nicht elektrolysierten Moleküle im Falle der anorganischen Komplexverbindungen, wo wir nach Werner¹⁾ z. B. bei den Platinamminchloriden innerhalb je einer Verbindungsreihe den stufenweisen Übergang bestimmter Atome aus dem komplexen in den elektrolytischen Zustand kennen. Dabei verliert in Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen etwa ein komplex gebundenes, neutrales Chloratom durch seine Ionisierung jeden Einfluß auf Struktur und Konfiguration des Moleküls.

Die komplexen Radikale stehen von diesem Standpunkt aus den eigentlichen Atomen sehr nahe. Denn ihre einzelnen Bestandteile (vgl. Fig. 4) erscheinen im Gegensatz zu denen der Elektrolytmoleküle (vgl. Fig. 5), so wenig wie die eines Atoms durch das Vakuum voneinander getrennt. Dies entspricht in

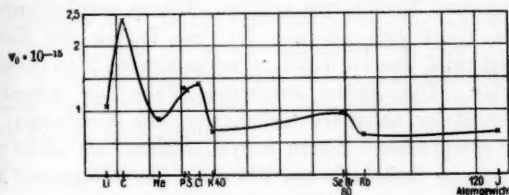


Fig. 6.

der Tat dem chemischen Verhalten der Komplexe, z. B. der Äquivalenz von K und NH_4 .

Um Beziehungen zum periodischen System herzuleiten, tragen wir die ultravioletten Eigenschwingungszahlen der Elemente (Tab. I) als Funktion der Atomgewichte auf (Fig. 6). Man bemerkt, daß die v_0 periodische Funktionen des Atomgewichts sind, und die erhaltene Kurve zeigt deutliche Beziehung zu der bekannten Atomvolum-Atomgewichtskurve von Lothar Meyer.²⁾ Der Kohlenstoff, der in der Atomvolumkurve das absolute Minimum bildet, stellt hier das absolute Maximum dar, und die Alkalien, die in den Maximis der Atomvolumkurve liegen, finden sich hier in den Minimis. Ein solches

1) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, p. 173. 2. Aufl. 1909.

2) Vgl. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., p. 186.

Verhalten ist von unserem Standpunkt aus in der Tat zu erwarten. Mit der Vergrößerung von ν_0 geht nämlich (vgl. Gleichung (VI)) eine Verkleinerung von R_0 und also auch des damit zusammenhängenden ¹⁾ Atomradius bzw. Atomvolumens Hand in Hand. Da weiter die durch ν gemessene komplexbildende Kraft mit ν_0 steigt, so wird die Tatsache verständlich, daß sich die typischen komplexbildenden Elemente in der Nähe der Minima der Atomvolumkurve befinden. ²⁾

Zusammenfassung.

Wenn man die empirischen Gesetze der Elektronenschwingungen im Atom analog den Keplerschen Gesetzen formuliert und nach Newtons Methode aus ihnen das zugehörige Potential herleitet, so wird man zu der Verallgemeinerung des elastischen Kraftgesetzes für Räume konstanter negativer Krümmung geführt. Dieses verallgemeinerte Kraftgesetz stellt sich als das für das Innere der Materie gültige Gegenbild des im Vakuum herrschenden Newtonschen Gesetzes dar. Die Atome erscheinen dann als Ausnahmegebiete konstanter negativer Krümmung, die Elektronen, der Erfahrung entsprechend hierzu unsymmetrisch, als solche positiver Krümmung innerhalb des Vakuums der Krümmung Null. Die Zulässigkeit dieser Auffassung wird eingehend begründet. Die absoluten Einheitsstrecken der Nicht-Euklidischen Räume entsprechen den absoluten Dimensionen der Atome und ergeben sich in quantitativer Hinsicht von deren bekannter Größenordnung 10^{-8} cm. Das Atommodell, das nicht willkürlich herausgegriffen ist, sondern zu dem man eindeutig geführt wird, kann als die Nicht-Euklidische Verallgemeinerung desjenigen von J. J. Thomson angesehen werden.

Anwendungen: 1. *Quantentheorie.* Es ergibt sich vom Standpunkte der periodischen Zentralkräfte eine Analogie zwischen dem Planckschen Wirkungsquantum h und der allgemeinen Gravitationskonstante G . Die Aufnahme und Abgabe von Energie seitens der Atome beim Austausch von Elektronen erfolgt im Grenzfalle nach Quanten. Zwei Größen-

1) Vgl. p. 1442, Anm. 1.

2) G. Hirschfeldt-Hansen, l. c. p. 322. Vgl. auch A. Werner, Zeitschr. f. Elektrochemie 17. p. 603 und W. Biltz, ebenda, p. 673.

ordnungsbeziehungen zwischen h und dem Elementarquantum der Elektrizität bzw. den Atomdimensionen, sowie das Einsteinsche lichtelektrische Gesetz ergeben sich ohne quantenhafte Ansätze.

2. *Molekulare Dimensionen.* Die Durchmesser der Alkalien, Halogene und verschiedener Schwefel-, Chlor- und Kohlenstoffverbindungen werden zutreffend berechnet.

3. *Thermodynamik chemischer Vorgänge.* Eine nur elektromagnetische Daten enthaltende Formel für die Dissoziationswärme wird an fünf Metalloiden (Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor) bestätigt.

4. *Strukturchemie.* Das Kraftgesetz liefert, der Erfahrung entsprechend, Gleichgewichtslagen und bestimmte Struktur für neutrale Atome innerhalb der Kohlenstoffverbindungen und der anorganischen Komplexverbindungen, dagegen keine Gleichgewichtslagen und keine bestimmte Struktur für Elektrolyte. Die abnorm hohe Komplexbildungstendenz des Kohlenstoffs findet ihren theoretischen Ausdruck. Die empirische Regel, wonach die Komplexbildner in den Minimis der Atomvolumkurve liegen, wird abgeleitet.

Berlin, den 11. Oktober 1913.

(Eingegangen 13. Oktober 1913.)

22. *Über die Schichtung in der positiven Glimmentladung des Wasserstoffs;* *von Paul Neubert.*

(Gekürzte Leipziger Dissertation.)

Inhalt: Einleitung. *I. Versuchsanordnung und Methode.* a) Die Vakuumanordnung. b) Die Elektroden und Sonden. c) Die Gaseinleitung und Druckmessung. d) Die Längen- und Potentialmessung. — *II. Vorversuche.* a) Der Quecksilbereinfluß. b) Die Schichtsysteme. c) Verschiedene Beobachtungen. — *III. Die enge Schichtung.* a) Gang einer Messung. b) Schichtabstand. c) Schichtpotentialdifferenz. — *IV. Die weite rote Schichtung.* a) Schichtabstand. b) Schichtpotentialdifferenz. — *V. Der Sauerstoffeinfluß.* a) Verschiedene Beobachtungen. b) Spektralbeobachtungen. c) Sauerstoffeinfluß in der Literatur. — *VI. Mechanismus der Schichtung.* a) Der Potentialgradient. b) Das Wesen der Schichtung. Schluß. Zusammenfassung der Resultate.

Einleitung.

Die geschichtete Entladung der positiven Säule ist schon der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Eine ausführliche Darstellung und Zusammenstellung der Literatur hat kürzlich Seeliger¹⁾ gegeben. Wenn auch so sehr viele experimentelle Daten dieser Entladungsart bekannt sind, so ist ihr Wesen doch noch immer nicht geklärt, da viele Parameter, wie Druck, Stromstärke, Rohrweite, Temperatur, etwaige Verunreinigungen usw. entscheidenden Einfluß auf das Zustandekommen und Aussehen der Schichtung haben, so daß eine klare Trennung der verschiedenen Einflüsse sehr schwer ist. Eine systematische und damit auch einige Klarheit in verschiedene dieser Punkte bringende Arbeit ist die von Wehner.²⁾ Er fand, daß die Schichtlänge bei einer bestimmten hohen Stromstärke einen konstanten Wert erreicht, bestätigte

1) R. Seeliger, Jahrbuch d. Rad. u. Elektr. 7. p. 528. 1910.

2) F. Wehner, Ann. d. Physik 32. p. 49. 1910 und Dissertation, Leipzig 1909.

quantitativ das Goldsteinsche Gesetz über die Abhängigkeit der Schichtlänge vom Druck und erweiterte es durch Herinbeziehen des Radius der Röhre in die Formel. Ferner erhielt er das Resultat, daß auch die Schichtpotentialdifferenz bei genügend hohem Strom konstant wird. Die Kurven, die die konstante Schichtpotentialdifferenz als Funktion des Druckes gibt, ließen nun zwar eine einfache ionentheoretische Deutung zu, zeigten aber bei anscheinend gleichen Versuchsbedingungen untereinander Abweichungen.

So erhält Wehner daher nach Anwendung dieser ionentheoretischen Überlegungen aus den Schichtpotential-Druckkurven zwei Werte der Ionisationsspannung für Wasserstoff von 6,38 und 5,69 Volt für dasselbe Rohr.

Bei der großen Wichtigkeit der Ionisationsspannung schien es nötig, diesen Wert genauer zu ermitteln, die Untersuchung auch auf andere Gase auszudehnen und auch den Einfluß des Rohrquerschnittes auf diesen Wert näher zu studieren.

I. Versuchsanordnung und Methode.

Es wurde bei den Messungen der Schichtpotentialdifferenz folgende Methode angewandt: Es wird die Potentialdifferenz zwischen zwei Sonden, die quer zur Rohrachse gespannt sind, und deren Abstand groß ist zum Schichtabstand, elektrometrisch gemessen. Zugleich wird der Schichtabstand gemessen. Die Kombination dieser beiden Messungen mit dem bekannten Sondenabstand gibt die Schichtpotentialdifferenz.

Diese Methode ist auch von Wehner¹⁾ angewandt worden. Sie hat den großen Vorteil, die Messungen möglichst abzukürzen, was bei der Änderung des Potentialgradienten mit der Erwärmung unbedingt nötig ist. Durch die Ungleichmäßigkeit des Gradienten in einer Schicht entsteht allerdings, falls keine ganze Anzahl von Schichten zwischen zwei Sonden liegt, ein kleiner Fehler von 1—2 %, der in Kauf genommen werden muß.

a) Die Vakuumanordnung.

Es wurden bei den Messungen vier verschiedene Entladungsröhren vom Radius $r = 30,3$, $r = 19,6$, $r = 14,2$,

1) F. Wehner, l. c. p. 69.

$r = 10,6$ mm verwandt. Die Entladungslänge zwischen Kathode und Anode wechselte von 29 cm bei der engsten bis zu 165 cm bei der weitesten Röhre.

Die Röhren waren durch ein U-Rohr, das in flüssiger Luft gekühlt werden konnte, mit einem MacLeodmanometer und

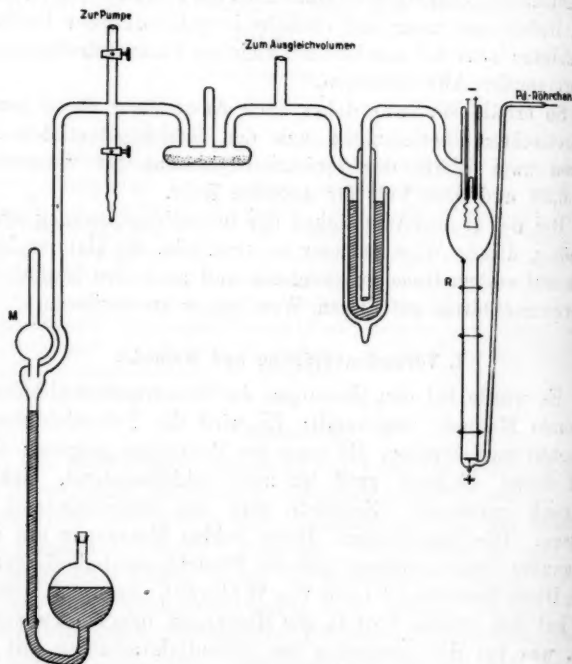


Fig. 1.

einer rotierenden Quecksilberpumpe nach Gaede verbunden (vgl. Fig. 1). Außer bei den Vorversuchen waren jegliche Schiffe und Hähne vermieden, es war alles verblasen. Phosphorsäureanhydrid wurde neben flüssiger Luft als Trockenmittel benutzt. Die Reinigung der Röhren geschah mit Salpetersäure, destilliertem Wasser und darauf folgendem mehrstündigem Erhitzen beim höchsten Vakuum in eisernen Kästen bis auf $165-375^{\circ}$ unter dauerndem Pumpen. Vorher waren die Röhren unter elek-

trischem Glühen der Platinsonden mehrere Stunden mit Strom sehr stark belastet worden (150 Milli-Amp.). Bei einigen qualitativen Versuchen war zwischen Röhre und Kühlung ein elektromagnetisch zu betätigendes Hochvakuumventil¹⁾ zum Zwecke schnellerer Füllung der Röhren eingeschaltet.

b) Die Elektroden und Sonden.

Nach verschiedenen Vorversuchen mit Al-Hohlzylindern und Kugeln, die sich wegen der Gasabgabe und starken Erwärmung als Elektroden nicht sehr brauchbar erwiesen, ging ich zur Glühkathode über, die sich gut bewährte, da sie die Elektrodenspannung bedeutend herabsetzte und die positive Säule bis auf Bruchteile einer Schicht an die Kathode heranführte. Da die gewöhnlichen dünnen Platinbleche wegen der hohen Entladungsstrombelastung sehr schnell durchbrannten, benutzte ich einen aus zwei zusammengedrehten Platindrähten (Dicke 0,25 mm) gebildeten Draht von ca. 10 cm Länge als Kathode. Er hat große Oberfläche, zugleich haftet das Ca-Oxyd, das ich verwandte, sehr gut. Neben dieser kamen ein Platintopf, der von außen mit Wasser gekühlt werden konnte, und ein Platinhohlzylinder als Kathoden zur Verwendung.

Als Anode dienten bei den definitiven Messungen elektrolitisch verkupferte Kupferscheiben und Scheiben aus Platinfolie.

Als Sonden wurden zunächst 0,05 mm starke durch das ganze Rohr gespannte Silberdrähte verwandt. Sie waren um dünne Platindrähtchen gewickelt, die in Glasstutzen an der Röhre eingeschmolzen waren. Wegen der besseren Reinigung wurden zuletzt ebenso dünne Platindrähte genommen, die mehrere Stunden im Vakuum vor der Benutzung elektrisch geglüht wurden. Dadurch beseitigten sich die von Wehner²⁾ erwähnten Sondenstörungen, ein Aufglühen bei der Entladung habe ich nur an einer Röhre beobachtet; es hängt jedenfalls mit der Gasabgabe zusammen.

Die Frage, ob eine Sonde tatsächlich das Potential des sie umgebenden Gases annimmt, ist ja durch die Versuche von

1) J. E. Lilienfeld, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wissenschaften 68. p. 534. 1911.

2) F. Wehner, l. c. p. 72.

J. J. Thomson¹⁾ mit Kathodenstrahlablenkungen in bejahendem Sinne beantwortet worden. Die ausführlichen Messungen von Reiger²⁾ zeigen, daß möglichst dünne Sonden ohne Glasschutz, wie ich sie verwandte, am wenigsten den Potentialverlauf in der Nähe der Sonde stören und daher am besten sind.

c) Die Gaseinleitung und Druckmessung.

Als Gas wurde nur Wasserstoff aus drei verschiedenen Quellen verwandt. Erstens wurde bei den Versuchen käuflicher Bombenwasserstoff benutzt, der durch Pyrogallol zur Sauerstoffentziehung und durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet wurde.

Später wurde Wasserstoff verwandt, der wohl der reinste ist, den man neben H_2 aus Palladium erhalten kann. Es war nämlich aus verflüssigtem H_2 verdampfender Wasserstoff. Er war im Wasserstofflaboratorium des Institutes hergestellt, wurde dann verflüssigt und der in den Gasometer zurückverdampfende wurde durch das Vorratsgefäß geleitet, das vorher ausgepumpt war. Es faßte ungefähr drei Liter. Der H_2 strömte meistens eine Stunde hindurch. Um ihn von den Dämpfen zu befreien,

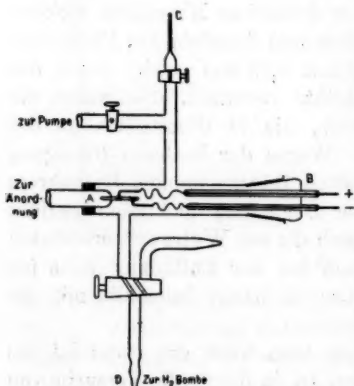


Fig. 2.

da er ja mit gefetteten Hähnen in Berührung kam, wurde er aus dem Vorratsgefäß durch eine etwa einen Meter lange Kapillare von 0,5 mm Durchmesser, die in flüssige Luft tauchte, in die Anordnung eingeleitet. Mit diesem H_2 wurden auch zuerst die neuen Schichten, die später beschrieben werden, gefunden. Ich benutzte Palladiumröhrchen, wie die Firma Gundelach sie an ihren Röntgenröhrchen anbringt. Die Diffusion ist sehr gut; ich konnte bei voll laufender Gaedepumpe mit weiten Verbin-

1) J. J. Thomson, Phil Mag. 18. p. 408. 1909.

2) R. Reiger, Ber. d. Deutschen Physik. Ges. p. 271. 1913.

dungsröhren bequem einen Druck von 0,1 mm Hg aufrecht erhalten und so eine Durchströmungsmethode anwenden. Zugleich konnte das Röhrchen direkt an das Untersuchungsrohr angeschmolzen werden. Es glühte entweder in einer finger-nagelbreiten Schnittbrennerflamme, oder wurde elektrisch in einer Wasserstoffkammer, die ausgepumpt werden konnte, ge-glüht. Vgl. Fig. 2 (*A* ist das Röhrchen, bei *C* brennt der durch-strömende Wasserstoff ab). Den Wasserstoff lieferte eine Bombe, der H_2 wurde zum Teil durch Schwefelsäure und Pyrogallol geleitet; doch fand sich kein Unterschied zwischen dem durch bloßes Glühen in der Flamme des ungereinigten Wasserstoffs eingeleitetem und dem, der durch die Kammer aus sorgfältig gereinigtem H_2 in die Röhre eingeführt wurde.

Als Druckmesser diente ein MacLeodmanometer, das zwei Meßkugeln hatte, eine zu 100 cbcm für höhere Drucke, und eine zu 500 cbcm für tiefe Drucke. Die Druckkonstanz, die bei den großen Röhren wegen der großen Volumina zu-nächst Schwierigkeiten machte, wurde durch Anschmelzen von vier großen Kugeln von 20,5 Liter Inhalt bis auf 1—2 Proz. erreicht. Bei den kleineren Röhren genügte das eine große Rohr als Ausgleichsvolumen.

d) Die Längen- und Potentialmessungen.

Die Längenmessung der Schichten geschah durch Aus-messen von Photogrammen. Eine dazu gebaute Kamera mit Zeißprotar F 35,00 mm gestattete 12—36 Aufnahmen auf eine Platte 13:18 zu machen. Die Belichtung dauerte 2—5 Sek. Die Platte wurde mit einem Zeißschen Komparator aus-gemessen. Es wurde die Länge von 6—30 Schichten gemessen und daraus die einzelne Schichtlänge berechnet. Der größte Fehler im ungünstigsten Falle beträgt $\pm 0,01$ mm für die Schicht. Es kamen im ganzen 1120 Aufnahmen zur Aus-messung.

Bei den großen Röhren wurde zur Längenmessung ein weißer Millimetermaßstab möglichst nahe der Achse der Röhre oberhalb befestigt, und mitphotographiert. Bei den kleineren Röhren dienten mit dem Kathetometer genau ausgemessene in das Glas der Röhren eingeätzte Marken zur Längenbestimmung.

Die Zahl für 1 cm, die den Maßstab des Komparators angibt, sei Reduktionsfaktor genannt.

Eine Korrektion die durch die Krümmung der Schichten und dadurch zustande kommt, daß der Maßstab nicht in der Achse der Röhre stehen konnte, ist durch die Fig. 3 veranschaulicht. L sei Sehstrahl vom Apparat, der die Schicht AB in D tangiert, und hinter dem Schichtkopf auf der Platte die Maßzahl M statt M' erscheinen läßt.

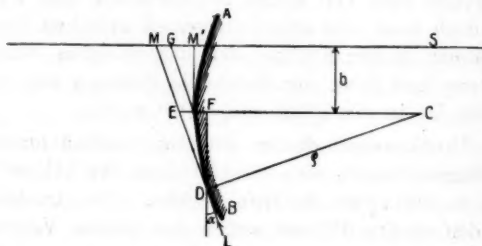


Fig. 3.

Es ergibt sich sofort, wenn ϱ der Radius der als Kugelsegment aufgefaßten Schicht ist:

$$MM' = a = b \operatorname{tg} \alpha \pm \varrho \left(\frac{1}{\cos \alpha} - 1 \right).$$

Diese Formel gibt den Verlauf der Korrektion über die ganze Platte. Es wurden nun für einzelne Winkel die Korrektionen nach der Formel ausgerechnet und diese graphisch aufgetragen. Hieraus ergab sich für jede Maßzahl eine entsprechende Korrektion. Es ergab sich volle Übereinstimmung zwischen den so ermittelten Schichtlängen und den mit Markierung gemessenen.

Den Winkel α erhält man im Grenzfall als Öffnungswinkel des Objektivs, sonst konnte er aus der Maßzahl und der Entfernung Röhre—Apparat berechnet werden. Der Radius ϱ , als Mittelwert durch Ausmessen der Schichten mit dem Komparator erhalten, ergab sich bei $r = 19,6$ zu 29,42 mm, bei $r = 30,3$ zu 53,7 mm. Die Korrektion betrug an den Enden 2,5 und 0,5 mm bei $r = 30,3$ mm. Der Abstand b war verschieden groß, meistens 15 mm.

Bei den kleinen Röhren, die eine Länge der positiven Säule von 40 und 80 cm hatten, konnte des kleineren Rohrradius und der kleineren Winkel wegen von einer Korrektur abgesehen werden, da diese hier unter die Fehler der Messung herabsinkt.

Die Potentialmessung wurde mit einem Quadrantelektrometer mit bifilarer Aufhängung vorgenommen. Es war idio-statisch geschaltet, und Zuleitung und Wippe durch geerdete Gehäuse geschützt. Die Empfindlichkeit betrug (objektive Skalenablesung) bei 100 Volt 2 Skalenteile, bei 250 Volt 3,5 Skalenteile pro Volt.

Die Sondenentfernung wurde ebenfalls kathetometrisch oder auch nur mit dem Maßstabe bis auf 0,1 mm genau gemessen. Es waren in jeder Röhre 3—5 Sonden in Abständen von 10 und 20 cm, so daß man stets im empfindlichsten Bereich des Elektrometers bleiben konnte.

Als Spannungsquelle diente eine Gleichstromhochspannungsmaschine von Siemens-Schuckert, die 5000 Volt Spannung bei 0,100 Amp. Stromentnahme gab. Außerdem eine Hochspannungsbatterie von 1000 Volt (0,7 Amp. Maximalbelastung).

II. Vorversuche.

a) Der Quecksilbereinfluß.

Wehner hat in seiner Arbeit¹⁾ für die Kurven, die das konstante Schichtpotential als Funktion des Druckes geben, bei ein und demselben Rohr anscheinend unter denselben Versuchsbedingungen zwei verschiedene Kurven erhalten, die mit *B* und *C* in Kurventafel V bei ihm bezeichnet sind. Er weist Verunreinigungen als Ursache zurück und glaubt, daß die verschiedenen Erwärmungen vielleicht die Ursache sein könnten.

Bei meinen Vorversuchen, die in demselben Rohre, das Wehner benutzte, vorgenommen wurden, erhielt ich zunächst fast immer Kurven, die mit der Wehnerschen *C*-Kurve übereinstimmten. Allerdings gab es auch einige, die parallel zu niedrigeren Werten verschoben waren.

Da nun die Spektralbeobachtung ein brillantes Quecksilberspektrum zeigte, wurde nach Reinigung mit dauernder Kühlung zwischen Röhre und Manometer und Pumpe gearbeitet.

1) F. Wehner, Ann. d. Phys. 32. p. 79. 1910.

Spektral am empfindlichsten gegen Quecksilberverunreinigung ist die erste Schicht und das Glimmlicht. Ist die Verunreinigung sehr stark, etwa ohne Zwischenschaltung von Kühlung, so ist die ganze Entladung weißlich und zeigt überall die Quecksilberlinien; ist die Reinigung schon weitgehender, so ist die erste, sonst blaue Schicht, meergrün, bei noch geringerem Quecksilbergehalt ist nur noch ein grüner Saum an der blauen Schicht vorhanden.¹⁾ Das Glimmlicht zeigt bis jetzt starke Quecksilberlinien, selbst wenn der grüne Saum verschwunden ist; sind auch diese nicht mehr sichtbar, so darf die Entladung wohl als quecksilberrein betrachtet werden. Es ist unerlässlich, dauernd spektral zu kontrollieren, wenn man auch bald bei einiger Übung den Reinheitsgrad nach dem Aussehen der Entladung beurteilen lernt. Es ist dies während der ganzen Arbeit getan worden. Lewis²⁾ hat ja gezeigt, ein wie empfindliches Reagenz die Spektralbeobachtung auf Quecksilber ist, so daß, wenn man keine Linien beobachtet, wohl auf fast vollkommene Reinheit, jedenfalls unter 0,0001 Proz. schließen kann.

Es ergab sich, daß die Kurven nun nicht mehr bis zu den niedrigen Werten von 7 Volt herabstiegen, sondern mit ca. 10,5 Volt eine vom Druck fast unabhängige Schichtpotentialdifferenz gaben. Es wurden im ganzen im Rohr r_{30} und r_{30} je drei solcher Beobachtungsreihen gemacht. Zur Kontrolle diente eine Messung, wo absichtlich die Kühlung fortgelassen worden war und die Röhre über Nacht so gestanden hatte. Sofort ging die Schichtpotentialdifferenz herunter; ich teile hier zum Vergleich eine Messungsreihe für quecksilberfreien und quecksilberhaltigen Wasserstoff mit, siehe Tabelle I, Kurven-
tafel I. Die erste Kolumne gibt jedesmal den Druck in Millimeter Hg, die zweite die konstante Schichtpotentialdifferenz S. P. in Volt.

Die Kurven zeigen klar den großen Einfluß des Quecksilbers. Wenn man bedenkt, daß der gesättigte Quecksilberdampfdruck bei 20° nach Knudsen³⁾ erst 0,00119 mm Hg

1) W. Crookes hat diese Beobachtung schon gemacht und führt die blaue Schicht auf P_2O_5 zurück, ich werde weiter unten zeigen, worauf jedenfalls dieses Schichtphänomen beruht. Proc. Roy. Soc. 69. p. 398. 1899.

2) P. Lewis, Ann. d. Phys. 69. p. 398. 1899.

3) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 29. p. 193. 1909.

8
beträgt,
nämlich
aber wo
unreinig
fast 33 l
Tatsach
von He
mit Qu
reinem

rein
Druck
p.
0,311
0,239
0,089
0,045

beträgt, so findet man in diesem ungünstigsten Falle, daß nämlich in der Röhre gesättigter Dampf vorhanden ist, was aber wohl nicht wahrscheinlich, daß eine 2,2 prozentige Verunreinigung eine Herabsetzung der Schichtpotentialdifferenz von fast 33 Proz. bei tiefsten Drucken bewirkt. Diese interessante Tatsache ist in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Heuse¹⁾, der auch fand, daß der Gradient in Stickstoff mit Quecksilber verunreinigt, bedeutend geringer ist, als in reinem Stickstoff.

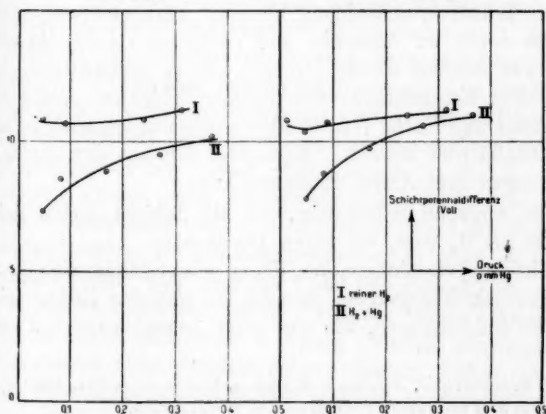
Tabelle I.

Druck-konstante Schichtpotentialdifferenz.

reiner H ₂		H ₂ + Hg		reiner H ₂		H ₂ + Hg	
Druck <i>p</i> .	S. P. Volt	Druck <i>p</i> .	S. P. Volt	Druck <i>p</i> .	S. P. Volt	Druck <i>p</i> .	S. P. Volt
0,311	11,19	0,369	10,17	0,314	11,17	0,365	10,98
0,239	10,84	0,271	9,46	0,240	10,97	0,272	10,58
0,0895	10,62	0,167	8,81	0,0893	10,67	0,167	9,74
0,0458	10,83	0,814	8,56	0,0462	10,34	0,0819	8,71
		0,0466	7,25	0,0217	10,89	0,0469	7,72

Kurventafel I.

Druck-Schichtpotential

 $r = 19,6$ $r = 30,3$ 

1) W. Heuse, Ann. d. Phys. 5. p. 676. 1901.

Da die Schichtlänge sich kaum bei der Quecksilberverunreinigung ändert, so ist die Kurventafel I direkt ein Maß für den Gradienten, wir sehen also dasselbe Bild, was Henne findet. Damit ist auch den niedrigen Werten von Wehner für die Ionisationsspannung des Wasserstoffes, die er zu 6,38 und 5,69 aus seinen Kurven berechnet, der Boden entzogen. Diese Messung wirft auch ein gutes Licht auf die Tatsache, daß die verschiedenen Forscher ganz verschiedene Werte für die Schichtpotentialdifferenz erhalten.¹⁾ So wird der niedrigste mir bekannte Wert von J. J. Thomson²⁾ zu 2,7 Volt erwähnt. Die höchsten sind bei Pentscheff 50 Volt. Thomson hatte in seinen Entladungsröhren tropfbares Quecksilber (seine eine Elektrode schwamm auf Quecksilber), so daß der äußerst niedrige Wert wohl dadurch erklärt wird. Daß die Kurven *B* und *C* bei Wehner bei tiefen Drucken zusammenfallen, ist also die Folge des Quecksilbers, das einen so starken Einfluß auf die Schichtpotentialdifferenz hat, daß es das Kurvenbild allein bestimmt und also die beiden Kurven bei tiefen Drucken, wo der Partialdruck bedeutend größer ist, zusammenfallen.

b) Die Schichtsysteme.

Unter bestimmten Umständen fand ich nun, nachdem die Quecksilberverunreinigung beseitigt war, eine neue Schichtart, die durch ihr Aussehen und Verhalten vollständig abweichend von den bei diesen Drucken bisher beobachteten Arten war.³⁾ Die Erscheinung verschiedener Schichtarten, die durch ihre Länge und Farbe voneinander unterschieden sind, ist schon öfters beobachtet worden. Es lassen sich aus den vielen Beobachtungen drei Arten zusammenfassen:

1. die einfache Schichtung, wo die Schicht gleich gefärbt ist (in H_2 rosa, bei tiefen Drucken),
2. die Doppelschichten, bei denen eine Schicht sich in zwei deutlich abgegrenzte verschieden gefärbte Zonen teilt,
3. die Schichtpaare, die aus zwei benachbarten näher zu-

1) R. Seeliger, Jahrbuch d. Rad. u. Elektr. 7. p. 544. 1910.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. 18. p. 441. 1909.

3) P. Neubert, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wissensch. 65. p. 75. Sitzung 24. Februar 1913.

sammenstehenden Schichten bestehen (die Paare haben wieder gleichen Abstand).

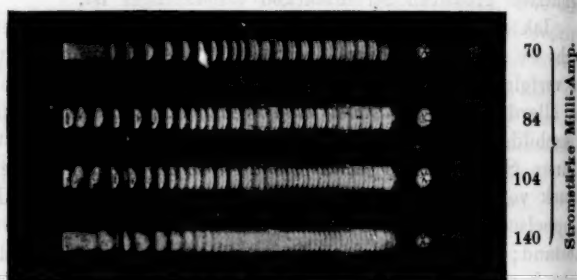
Die letzten haben ihre Ursache wenigstens nach Pentscheff und Holm in Verunreinigungen; welches allerdings diese sein könnten, nachdem Quecksilber ausgeschlossen ist, geben sie nicht an. Auch ist es keinem gelungen, sichere Versuchsbedingungen zu nennen, wo diese Schichtart zu finden ist. Holm teilt allerdings eine sehr interessante Kurve mit,¹⁾ die die Stromstärke angibt, bei welcher bei verschiedenen Drucken Schichtpaare auftreten. Ich habe auch eine derartige Kurve aufgenommen, die ähnlich aussieht, nur wegen den von mir benutzten größeren Stromstärken vollständiger ist.

Ich machte nun die interessante Beobachtung, daß es gar nicht so schwer ist, diese drei Schichtarten in ihrem Entstehen zu verfolgen. Wenn man quecksilberfreien H_2 (diese Bedingung ist allerdings nötig, sonst sind weder Schichtpaare noch gut ausgebildete Doppelschichten vorhanden) benutzt, so ist bei kleinen Stromstärken etwa bis 20—25 Milli-Amp. bei einem Druck von 1,5 mm Hg die Schichtung rosa mit blauem Rand (Doppelschichten). Sie haben einen verhältnismäßig weiten Abstand; denn bei kleinen Stromstärken ist die Schichtlänge nicht konstant, sondern nimmt mit wachsendem Strom ab, bis die kleinere konstante Schichtlänge erreicht ist (60 Milli-Amp.). Nun treten bei Stromsteigerung die Schichtpaare auf. Es sind zwei Schichten aneinandergerückt. Die Farbe ist gerade umgeschlagen, die Schichten sehen jetzt blau aus. Die Kathodenseite ist rötlich, mitunter liegt auch zwischen dem Paar eine dünne rosa Scheibe, die aber mit der zweiten Schicht des Paares verbunden ist. Nach der Kathode zu ist die erste Schicht des Paares stets blauer als die zweite. Bei noch größeren Stromstärken (70—100 Milli-Amp.) wird der Abstand wieder gleichmäßig, die Schichtpaare sind nicht mehr als solche zu erkennen, und eine einfache blaue Schichtung, bei etwas tieferen Drucken rötlicher, erfüllt die ganze Röhre. Nun habe ich aber gefunden, daß dieser Übergang zwischen den einzelnen Schichtsystemen nicht plötzlich erfolgt, sondern daß es möglich ist, alle diese drei Schichtsysteme zugleich in der Röhre an-

1) R. Holm, Göttinger Abhandlungen 6. p. 2. 1908.

wesend zu haben (vgl. Fig. 4). Die weite Schichtung ist rosa mit blauem Saum (Doppelschichten), Schichtpaare rötlich und blau, die enge Schichtung blau. Damit war aber eine Erscheinung gegeben, die zunächst nicht ohne weiteres erklärbar ist.

Bis Temperaturkonstanz eingetreten ist, nimmt der Bereich der weiten roten Schichtung dauernd ab, dann allerdings ist die Entladung konstant und kann stundenlang aufrecht erhalten werden. Wenn man zunächst die Röhre nach ihrer Erhitzung mit H_2 füllt, so erhält man stets Schichtung 1 und 3 (vgl. p. 1466), bei mittleren Stromstärken 2, bei kleinen allerdings rückt das Stromgebiet, wo Schichtpaare entstehen, beden-



Platte 51 $p = 1,339$ $r = 14,2$

Fig. 4.

tend höher bei größerer Reinheit; ein stärkeres Glühen der Glühkathode verschiebt wieder diesen Wert. Alle bis jetzt vorliegenden Messungen beziehen sich auf diese Schichtung 1, da für sie allein, wie ich später zeigen werde, das Goldsteinsche Gesetz gilt. Die Wehnerschen Messungen und auch meine ersten beziehen sich alle auf diese Schichtung. Das Schichtpaar als zwei Schichten gerechnet verhält sich genau wie diese Schichtung 1.

Dieses gleichzeitige Bestehen der drei Arten ist aber nur bei höheren Drucken bis 0,3 mm Hg möglich, bei tieferen Drucken ist es auch nicht mehr möglich, Schichtpaare zu erhalten. Die Schichtung ist rosa geworden, indem sich die blaue Farbe immer mehr auf die erste, dritte und fünfte Schicht konzentriert (die letzten Schichtpaare, die verschwinden, sind an der Kathode gelegen), und schließlich bleibt nur noch eine

blaue Kappe an der ersten Schicht, die bei tiefen Drucken sich zu einem blauen Saum von 1—5 mm Breite zusammenzieht, der sehr selten zum Verschwinden zu bringen ist.

Zunächst verdrängte die weite rote Schichtung niemals vollständig die enge blaue. Erst als ich die Röhre r_{14} , die durch stärkeres Erhitzen und dadurch, daß ich jetzt die oben beschriebene Durchströmungsmethode mit Palladiumwasserstoff benutzte, weitgehend gereinigt war, zwecks Nachweises eines Temperatureinflusses in ein Wasserbad tauchte, erhielt ich plötzlich diese neue weite Schichtung bis zur Kathode; zugleich begann die Schichtung erst bei bedeutend tieferem Drucke, ca. 1 mm und die Entladung behielt ihre rosa Farbe im ganzen Druckstromgebiet. Damit war aber die Notwendigkeit gegeben, diese Schichtung in ihrer Abhängigkeit von Druck und Strom genau zu untersuchen und vor allem ihrem Entstehen nachzugehen.

Die Versuche, die schon an anderer Stelle beschrieben sind,¹⁾ zeigten, daß die Ursache weder eine Kapazitätsänderung, noch auch die verschiedene Reinheit des eingeleiteten H_2 sein konnte. (Hier wurde die Wasserstoffkammer benutzt.)

Nur die Temperaturänderung der Glaswand brachte die weite rote Schichtung zustande. Eine Kühlung der Kathodenkugel mit Wasser oder flüssiger Luft brachte auch die weite rote Schichtung hervor, allerdings nicht so ausgebildet. In einem späteren Kapitel (V a. p. 1487) werden die Versuche, die Aufklärung über diese Schichtbildungen brachten, eingehender behandelt.

c) Verschiedene Beobachtungen.

Einige andere Bemerkungen mögen hier folgen: die Schichtung tritt nie abrupt ein; die positive Säule zerfällt bei Druckerniedrigung zunächst in 2 bis 5 Schichten an der Kathoden-
seite. Bei Stromsteigerung oder Druckerniedrigung breitet sich dann die Schichtung über die ganze positive Säule aus. Bei hohem Druck und schwachem Strom sind sie kegelförmig und weit, sonst scheibenförmig.

Die Schichtung verschwindet, indem die Dunkelräume immer mehr abnehmen, so daß schließlich die Schichtköpfe nur

1) P. Neubert, vgl. p. 1464.

Helligkeitsmaxima darstellen, deren Ränder sich bei abnehmendem Druck immer mehr verwaschen. Das Aufhören der Schichtung ist ein sehr gutes Reagens auf die Reinheit des Gases, da bei Verunreinigungen (etwa Kohlenwasserstoffe aus Fettdämpfen, Quecksilberdampf oder Luftreste) die Entladung erst bei tieferen Drucken ungeschichtet wird. Ich benutzte sehr oft diese Drucke als Kriterium der Reinheit, sie betrugen bei $r = 30,3$ 0,00175 mm, $r = 19,6$ 0,027 mm, $r = 14,2$ 0,0725 mm, $r = 10,6$ 0,095 mm Hg.

Sehr interessant waren die Beobachtungen der Entladung mit einer Wehneltkathode. Die Wehneltkathode wirkt ja so, daß sie durch reichliche Elektronenemission den Kathodenfall herabsetzt, so daß sich die positive Säule fast bis zur Kathode heranschiebt und der Dunkelraum verschwindet.

Dieser Entladungszustand I tritt aber nur bei starkem Glühen und frischem Zustande der Wehneltkathode ein, bei mittlerem Glühen ist sie in reinem Gase von einem rötlichen Glimmlicht umgeben und der Dunkelraum vorhanden.¹⁾ Es wurde stets bei dieser Entladungsform II gemessen, da hier die positive Säule in ihrer Lage weniger stark auf Änderung des Heizstromes reagiert wie bei der oben erwähnten Form I.

Der Übergang von Entladung II zu I ist interessant. Man erhält ihn durch stärkeres Heizen der Glühkathode. Obwohl der Heizstrom oft über 2 Amp. gesteigert werden muß, um die positive Säule heranzuführen und den Dunkelraum zum Verschwinden zu bringen, steigt meistens bei höheren Drucken der Hauptstrom nur ungefähr um 2 Proz., d. h. der Widerstand des Dunkelraumes ist beinahe derselbe, wie der eines gleichen Stückes der positiven Säule. Das Aussehen der Entladung ändert sich dabei folgendermaßen: Das negative Glimmlicht (ohne den Crookesschen Dunkelraum) breitet sich bei Entladungsform II wolzig ca. 1,5—2 cm bei mittleren Drucken (0,5 mm Hg) rings um die Kathode aus. Bei Heranrücken der positiven Säule hört das Leuchten hinter der Kathode auf, zugleich rückt die vordere Hälfte des Glimmlichts nach der positiven Säule zu, es bildet sich ein Dunkelraum zwischen Kathode und dem übriggebliebenen Glimm-

1) Vgl. Fig. 4, p. 1466.

licht, dieser wird bei stärkerem Heizen größer und schließlich vereinigt sich das Glimmlicht mit der vorrückenden positiven Säule.

Zugleich ist mit der Farbe der ersten Schicht ein merkwürdiger Wechsel eingetreten. Die erste Schicht hat nämlich, wie schon Willows¹⁾ findet, stets bei diesen Drucken einen blauen Saum, bei höheren Drucken eine intensiv himmelblaue Kappe, die man beinahe als gesonderte Schicht betrachten kann. Die Färbung findet sich wieder in den Schichtpaaren und Doppelschichten, die später beschrieben werden. Beim Heranrücken der Schicht an die Kathode wird nun, wenn die übrige Entladung schön rot aussieht, diese blaue Schicht allmählich auch rot und schließlich nach vollständigem Heranrücken ist das Blau ganz verschwunden.

III. Die enge Schichtung.

a) Gang einer Messung.

Wie Wehner gezeigt hat, nähert sich mit wachsendem Strom die Schichtlänge wie auch die Potentialdifferenz einer Schicht einem konstanten Endwert, der bei größerem Radius bei höheren Stromstärken liegt. Beschränkt wird die Erreichung dieses theoretischen Wertes dadurch, daß bei diesen Stromstärken, die bei den verwendeten Radien bei einem Millimeter Druck zwischen 30 und 100 Milli-Amp. liegen, Erwärmung des Gases, und damit auch eine Abnahme der Potentialdifferenz und Zunahme der Länge stattfindet. Dies liegt bei höheren Drucken über 1 mm um so ungünstiger, als dort der konstante Wert bei bedeutend höheren Stromstärken als oben angegeben, erreicht wird. Zugleich tritt dann aber die Erwärmung wegen des höheren Druckes um so stärker hervor, so daß das Glas schon nach kurzem so heiß wird, daß eine Temperatur weit über 100° erreicht wird. Andererseits ist es, um die Belichtungsdauer möglichst abzukürzen, erwünscht, hohe Stromstärken zu benutzen, um starke Lichtwirkung zu erzielen. Diese beiden einander entgegengesetzten Gesichtspunkte fordern daher, daß die einem Druck zugeordneten Punkte der Schichtlänge und Potentialdifferenz, die wir

1) R. S. Willows, Proc. Cambr. Soc. 10. 302. 1900.

in den Tabellen mit S. L. und S. P. bezeichnen wollen, als Mittelwert einiger Werte bei verschiedenen Stromstärken erhalten werden; oder daß jedenfalls stets eine Reihe von Beobachtungen bei wachsendem oder abnehmendem Strom gemacht werden müssen. Dies ist auch wünschenswert, um die Fehler, die durch die verschiedenen Werte des Potentialgradienten in einer Schicht entstehen, zu verkleinern. Denn wenn z. B. die eine Sonde in einem leuchtenden Teile liegt, die andere in einem Dunkelraum, so wird eine zu große Potentialdifferenz gemessen, die allerdings bei einer großen Anzahl von dazwischenliegenden Schichten zu vernachlässigen ist.¹⁾ Trotzdem ist es wünschenswert, bei verschiedenen Sondenstellungen zu messen. Bei verschiedenen Stromstärken tritt stets eine kleine Verschiebung der positiven Säule ein, so daß die Sonden in andere Teile der Schichtung zu liegen kommen, so daß der Fehler sich ändert und kleiner oder größer wird. Daher wurde stets bei einem Druck sechs, später drei Messungen bei verschiedenen Stromstärken gemacht, die aber so hoch lagen, daß die Schichtlänge und das Schichtpotential konstant waren; aus diesen Beobachtungen wurde der Mittelwert genommen. Leider war ich bei hohen Drucken durch die mir zur Verfügung stehende Stromquelle verhindert, die hierfür nötigen hohen Stromstärken zu erreichen. Man hätte wohl aus dem Verlaufe des Abfalls der Schichtlänge und des Schichtpotentials mit wachsendem Strom auf den konstanten Endwert schließen können, aber dafür ist zu wenig über die Art dieses Anstieges bekannt, da dieser sich sehr stark mit dem Druck ändert, wie dies aus den Kurventafeln II und IV bei Wehner hervorgeht.

Die Messung ging so vor sich, daß man zunächst auf Stromkonstanz einstellte, dann das Elektrometer an die Sonden legte und während dies sich einstellte, photographierte. In Tabelle II teilte ich das Protokoll einer Messung von r_{14} mit. In den späteren Tabellen sind nur die uns interessierenden Kolumnen angeführt, doch ist zu jedem von diesen Werten eine derartige Messungsreihe, wie sie das Protokoll zeigt, nötig. Aus Kolumne 5 und 6 erhält man die Schichtlänge. Diese

1) F. Wehner, l. c. p. 70.

multipliziert mit dem Quotienten aus Potentialdifferenz (Kol. 3) und Sondenabstand s gibt die Schichtpotentialdifferenz. Die Berechnung der endgültigen Werte der Schichtlänge und Schichtpotentialdifferenz wurde mit dem Rechenschieber durchgeführt.

b) Schichtabstand.

Bei der Tabelle II ist willkürlich ein Druckwert aus Messungsreihe XVII herausgegriffen, die im ganzen aus 11 Druckwerten bestand, also 11 solchen Protokollen. Wie man aus der Tafel sieht, gibt jede Messung sowohl S. L. wie S. P.

Tabelle II.

Messungsreihe XVII. 17. 9. 1912. Wasserstoff aus Palladium $r = 14,2$. Plattennummer 48—66. Reduktionsfaktor der Platten = 12,71 (vgl. p. 1460).

Platte 49. Druck vor der Messung 1,445 } $p = 1,455$ mm Sonde I—II
 „ nach „ „ 1,465 } Sondenabstand $s = 102,8$ mm

Strom Milli- Amp.	Elektrometer Skalen- teile	Volt	Ablesung Kompa- rator	Diffe- renz	dazwischen liegende Schichtzahl	Schichtlänge S. L. mm	Schichtpotential S. P. Volt
100 ¹⁾	488	229	48,149 33,260	14,889	20	5,86	13,04
90	442	230,1	51,810 36,694	15,116	21	5,67	12,68
68,5	401	219,5	53,807 34,333	19,474	2 · 12 ²⁾	6,39	13,62
44	~404	220,4	52,840 28,196	24,694	2 · 14	6,94	14,89
90	443	230,2	45,504 31,977	13,527	19	5,60	12,57
112	390	216,8	47,722 37,527	10,195	14	5,73	12,06

¹⁾ Schichtpaare von der zweiten Sonde an. ²⁾ Schichtpaare.

Mittelwert S. P. = 12,59 aus den fetten Ziffern.

Es lag nahe, das von Wehner erweiterte Goldsteinsche Gesetz mit den von ihm gefundenen Konstanten nachzuprüfen, da anzunehmen war, daß im quecksilberfreien H_2 im Gegen-

satz zu Wehner diese Konstanten sich ändern würden. Ich gebe hier zunächst in Tabelle III die für diesen Vergleich in Betracht kommenden Werte der Schichtlänge, die als Mittelwerte bei den Stromstärken von 70–90 Milli-Amp. für r_{20} und r_{30} genommen sind.

Tabelle III. Druck-konstante Schichtlänge.

Quecksilberfreier H_2 .

p	S.L.	p	S.L.	p	S.L.	p	S.L.
$r = 30,3$		$r = 19,6$		$r = 14,2$		$r = 10,6$	
Platte 9–13		Platte 9–13		Platte 36–47		Platte 98–100	
0,288	18,1	0,290	15,70	1,211	6,10	1,47	4,66
0,200	22,4	0,200	19,61	1,062	6,55	1,23	5,08
0,0903	34,0	0,0889	28,21	0,876	7,33	0,900	6,10
0,0501	47,1	0,0516	37,20	0,730	8,36	0,622	7,50
0,0233	71,6	0,0210	59,50	0,553	9,88	0,390	10,30
Platte 14–18		Platte 14–18		0,353	12,08	0,158	16,15
0,814	16,75	0,311	14,71	0,182	17,80	0,109	17,70
0,240	23,04	0,239	19,99	0,0875	23,55		
0,0893	34,00	0,0895	27,45	0,0674	27,39		
0,0462	47,60	0,0458	39,00	0,0587	30,25		
0,0217	71,60	Platte 25–35		Platte 48–60			
Platte 25–35		1,170	6,91	1,572	5,50		
0,886	11,33	0,884	7,80	1,455	5,74		
0,658	12,50	0,659	9,70	1,339	6,08		
0,509	13,11	0,508	11,17	1,200	6,56		
0,408	14,40	0,407	12,86	1,055	7,00		
0,310	17,49	0,310	14,95	0,757	8,64		
0,210	21,50	0,210	18,10	0,590	9,55		
0,0967	32,10	0,0974	25,60	0,501	10,28		
0,0584	42,00	0,0592	33,60	0,390	11,60		
0,0211	73,20	0,0547	43,60	0,272	13,85		
				0,1097	21,45		

Bei den anderen Radien sind entsprechend kleinere Stromstärken genommen. Bei r_{11} macht sich besonders die Verlängerung der Schichten mit wachsendem Strom bemerkbar. Die Schichtlänge erreicht ihren konstanten Wert bei ca. 50 Milli-Amp., beginnt aber bei Stromzunahme sofort wieder

zu steigen, da hier bei den größeren Stromdichten starke Erwärmung störender wirkt.

Das Goldsteinsche Gesetz der Schichtlänge läßt sich in der Form schreiben:

$$l = \frac{f(r)}{p^m}.$$

Wehner hat diese Funktion $f(r)$ bestimmt und das Gesetz erhält diese Form

$$l = C \frac{r^{(1-m)}}{p^m}$$

oder

$$\lg \frac{l}{r} = C - m \lg p \cdot r.$$

Er findet für die Konstanten die Werte $m = 0,53$ und $C = 2,14$. Trägt man als Abszissen nämlich die Logarithmen von $p \cdot r$ und als Ordinaten die Logarithmen von $l \cdot r$ auf, so erhält man eine Gerade, deren Neigung m ergibt, der Schnittpunkt mit der Ordinate C . In Kurventafel II sind diese Logarithmen der in Tabelle III angegebenen Wertpaare aufgezeichnet. Das Gesetz ist sehr gut erfüllt und man erhält aus $\lg 0,278$ für C den Wert 1,90. Für m ergibt sich der Wert 0,522.

Man sieht also, daß der quecksilberhaltige H_2 , wie ihn Wehner sicher in seiner Anordnung hatte, nur diese Gerade verschiebt, und zwar um geringe Bruchteile. Der Exponent ist um 1,5 Proz. geändert.

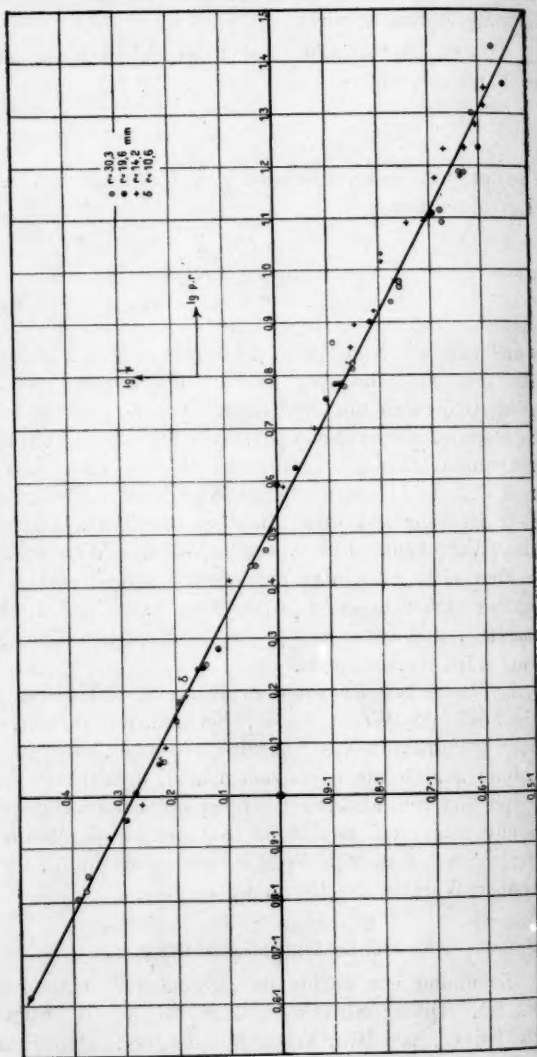
Zu bemerken ist noch zu Kurventafel II, daß die Tatsache, daß die Werte für r_{14} bei hohen Drucken, also im vierten Quadranten des Koordinatensystems, fast alle in einer Richtung zur Geraden verschoben sind, darauf zurückzuführen ist, daß hier aus anderen Gründen nur hohe Stromstärken zur Messung gelangten, so daß die S.L. schon durch die Erwärmung ihren konstanten Wert überschritten hatte, und so ein zu hoher Wert in die Rechnung einging.

c) Schichtpotentialdifferenz.

Sie nimmt mit wachsendem Strom auch einen konstanten Wert an. Dieser Stromwert liegt bei hohen Drucken sehr hoch, bei ca. 100 Milli-Amp. und darüber. Den Einfluß des Druckes auf diesen Wert zu messen, ist noch nicht eindeutig

Kurve Tafel II.

Goldsteinsches Gesetz $l = C \cdot \frac{r^{(1-m)}}{p^m}$



gelung
Einfluß
Es ka
Vorver
Wehr
Schon
erhielt
C-Kur
des W
Handl
gehen
Werte
versch
seinen
Die F
A
stante

Die S
Grund
halten
und
diese
allen
poten
Dies
ringe
wahr
war
gerein
schein
wurde
lungs
Erhit
ist. 1)

Druck

gelungen. Wie wir aber gesehen haben, hat Quecksilber viel Einfluß auf diesen Wert und fälschte die früheren Messungen. Es kam nur quecksilberfreier H_2 daher zur Messung. Bei den Vorversuchen wurde in r_{30} eine Kurve erhalten, die mit der Wehnerschen C-Kurve in ihrem oberen Teile zusammenfiel. Schon bei r_{20} zeigte sich, daß ich Werte des Schichtpotentials erhielt, die bei höheren Drucken tiefer lagen, als sie in der C-Kurve sich darstellen, und nur eine ganz geringe Steigerung des Wertes mit wachsendem Druck eintrat. Wegen besserer Handhabung wurde nun dieser Wert in der Röhre r_{14} eingehend untersucht. Folgende Tabelle IV gibt die gefundenen Werte. Jede Zahl ist das Mittel aus 3—4 Bestimmungen bei verschiedenen Stromstärken, wo das Schichtpotential schon seinen konstanten Wert erreicht hat (vgl. Protokolltafel II). Die Berechnung wurde oben beschrieben (p. 1470).

Aus diesen 40 Werten ergibt sich als Mittelwert für die konstante Schichtpotentialdifferenz durch sämtliche Drucke für r_{14}

$$12,095 = 12,1 \text{ Volt.}$$

Die Schichtpotentiale, die für die Werte dieser Tabelle die Grundlage bilden, sind um 3—4 Proz. verschieden. Wir erhalten hier eine größte Abweichung von 6,48 Proz. nach unten und 6,82 Proz. nach oben. Für die Röhren r_{20} und r_{30} ist diese Konstanz nicht so gut. Von $p = 0,20$ ungefähr sinkt in allen beiden Röhren bei allen Messungsreihen das Schichtpotential um ungefähr 0,5 Volt (bei r_{30} sogar um 1 Volt). Dies liegt jedenfalls daran, daß hier sich noch eine ganz geringe Quecksilberverunreinigung, die spektroskopisch kaum mehr wahrgenommen werden konnte, bemerkbar macht. Die Röhre war bei den Messungen Platte 135—139 nur mit Durchspülen gereinigt worden. Bei Platte 26—33, wo sich dieselbe Erscheinung zeigt, liegt dies daran, daß diese Messungen gemacht wurden, als die Technik der Reinigung, insbesondere die Spülmethode noch nicht so gut ausgebildet war, so daß trotz Erhitzens wohl eine geringe Quecksilberverunreinigung denkbar ist.¹⁾ Läßt man diese Werte unter $p = 0,20$ fort, so ergibt

1) Leider war es nicht möglich, bei diesen Radien für die höheren Drucke eine konstante S. P. zu erreichen, da bei der für die Maschine

Tabelle IV.

Druck-konstante Schichtpotentialdifferenz.

<i>p</i>	S. P.	<i>p</i>	S. P.	<i>p</i>	S. P.	<i>p</i>	S. P.
<i>r</i> = 14,2		<i>r</i> = 14,2		<i>r</i> = 19,6		<i>r</i> = 30,3	
Platte 49—59		Platte 68—87		Platte 26—33		Platte 136—139	
1,455	12,59	0,0799	11,88	0,884	11,67	0,640	12,00
1,200	12,02	0,120	12,36	0,659	11,90	0,410	12,08
1,339	12,08	0,0796	11,92	0,509	12,26	0,199	11,89
1,055	12,09	0,120	12,20	0,508	12,00	0,082	10,42
0,864	11,77	0,188	11,64	0,310	11,88	0,040	10,35
0,757	11,82	0,171	12,09	0,210	11,08	Platte 141—145	
0,590	12,24	0,0908	11,60	0,0974	11,00	0,431	12,00
0,501	12,37	0,0852	12,92	0,0590	10,92	0,240	11,99
0,390	12,28	Platte 90—96		Platte 135—139		0,107	11,10
0,272	11,95	1,61	12,13	0,865	12,30	0,0510	10,87
0,1097	12,39	1,370	12,42	0,635	14,11*		
Platte 61—67		1,208	12,40	0,408	11,68		
1,521	11,36	1,074	12,15	0,195	11,08		
1,328	11,86	0,907	12,83	0,087	11,10		
1,197	12,00	0,198	12,24	Platte 141—147			
1,047	12,45	0,179	12,18	0,698	12,24		
0,925	12,04	0,100	11,67	0,526	11,50		
0,749	12,30	0,0898	11,31	0,434	11,90		
0,638	12,31			0,239	11,53		
0,516	12,18			0,107	11,15		
0,409	12,37			0,0514	11,20		
0,267	12,04						
0,145	12,10						
0,086	11,36						

* Frischer H₂ eingeleitet.

sich aus den anderen Werten das konstante Schichtpotential von 11,90 Volt bei r_{20} und 11,99 Volt bei r_{30} . Diese Werte, vor allem bei r_{30} , sind wegen der geringeren Zahl der benutzten Werte entsprechend ungenau. Jedenfalls läßt sich aus den Zahlen 12,1, 11,9 und 12 erkennen, daß diese hier gefundene Schichtpotentialdifferenz unabhängig vom Radius ist und $12 \pm 0,1$ Volt beträgt.

höchst zulässigen Stromstärke von 0,1 Amp. noch keine Konstanz der S. P. eintritt. Sie nahm dauernd von höheren Werten ab.

IV. Die weite rote Schichtung.

Diese neue Schichtart, die nur nach langer Reinigung entsteht und am besten bei niedriger Temperatur der Wände beobachtet wird, wurde wegen der Schwierigkeit der Reinigung nur in den zwei engeren Röhren r_{14} und r_{11} untersucht. Die gefundenen Resultate sind in ihren Hauptpunkten schon veröffentlicht.¹⁾

a) Schichtabstand.

Die Konstanz der Schichtlänge wird bei dieser Schichtung nicht erreicht. Die Länge nimmt mit wachsendem Strom dauernd ab. Es ist nicht zu entscheiden, ob dies eine Eigentümlichkeit der neuen Schichtung, oder folgender Grund die Ursache ist. Da diese Schichtung bei sehr starker Erwärmung in die enge blaue übergeht, so müssen alle Zwischenwerte der S. L. zwischen diesen beiden äußersten Werten durchlaufen werden. Nun tritt sicher auch im Wasserbad bei Stromsteigerung starke Erwärmung auf, so daß dieser Vorgang ein dauerndes Kleinerwerden der Schichtlänge zur Folge hat. Um möglichste Konstanz zu erreichen, wurde die Röhre in einem Wasserkasten mit Glasfenstern getaucht, der durch fließendes Wasser auf ca. 13° gehalten wurde. Bei einigen Messungen wurde auch die Röhre in ein großes versilbertes Dewarsches Gefäß von 9,5 cm Durchmesser, 60 cm Tiefe unter Kühlung mit flüssiger Luft getaucht. Ein unversilberter Streifen erlaubte das Photographieren.

Die Schichtung entsteht hier bei bedeutend tieferen Drucken durchschnittlich bei $p = 1$ mm. Auch hier bilden sich zunächst nur wenige Schichten 4—6. Tabelle V gibt die Abhängigkeit der S. L. von der Stromstärke.

Um nun zu einem vergleichbaren Wert zu gelangen, wurde als Schichtlänge die Werte zum Strom 125 Milli-Amp. genommen. Man sieht aus Tabelle V schon deutlich, daß diese Schichtlänge, wenn wir uns auf diesen Wert beschränken, ein vollständig anderes Verhalten mit dem Druck zeigt, wie die enge Schichtung, die ja dem Goldsteinschen Gesetz folgt. Die

1) P. Neubert, vgl. o. p. 1464.

Tabelle V.

Stromstärke-Schichtlänge.

Messung XXI. Platte 70—78. Temperatur 13°. $r = 14,2$.

p	J Milli-Amp.	S. L.	p	J	S. L.	p	J	S. L.
0,901	75	22,08	0,527	70	20,50	0,228	75	16,54
	89,5	22,90		89,8	20,23		100	16,18
	121	22,96		109,5	19,71		125	16,08
	146,2	22,56		144,2	18,67		150	16,04
	125	22,42		125	19,15		125	16,10
0,765	100	22,28	0,434	100	19,94	0,120	100	16,20
	70	23,25		75	18,81		75	20,50
	95	22,76		90	18,28		100	20,68
	120	22,46		110	17,90		125	21,30
	145	22,20		130	17,34		149,9	20,60
0,625	125	22,42	0,315	145	17,09	0,0790	125	20,75
	100	22,72		125	17,46		100	20,72
	75	21,60		75	16,80		75	23,96
	90	21,40		90	16,61		100	24,32
	115	20,82		110	16,36		125	24,88*
	145,8	20,96		130	16,04		150	25,38*
	125	20,78		145,5	15,92			
	145,6	20,42		100	16,05			

* Absorption.

Tabelle VI und Kurventafel III macht dies deutlich, ebenso für r_{11} . Als Schichtlänge ist der Wert, der zu 125 Milli-Amp. gehört, genommen worden.

Die Zahlen dieser Tabelle sind auf Kurventafel III aufgetragen, zugleich ist auch die enge Schichtung als unterste Kurve eingezeichnet. Die Messungen in flüssiger Luft sind als Kurve 3 eingetragen. Außerdem sind die Werte in flüssiger Luft für r_{11} in Kurventafel IV in großem Maßstab gegeben.

Der vollständig andere Charakter der Schichtung ist deutlich zu erkennen. Bei gleichem Druck ist die Schichtlänge bedeutend größer, zunächst bei hohen Drucken fast konstant, um dann kleiner zu werden, bei $p = 0,275$ mm ein Minimum

Tabelle VI.

Druck-Schichtlänge.

$r = 14,2$		$r = 14,2$		$r = 10,6$		$r = 10,6$	
p	S. L.	p	S. L.	p	S. L.	p	S. L.
Platte 70—78		Platte 128—129		Platte 101—106		Platte 111—113	
$t = 13^\circ$		$t = 13^\circ$				$t = -195^\circ$	
0,901	22,69	0,807	22,78	1,634	18,45	1,120	10,88
0,765	22,43	0,597	20,90	1,370	17,54	0,924	12,93
0,625	20,70	0,562	18,20	1,162	16,56	0,792	13,94
0,527	19,15	0,317	16,03	1,084	16,47	0,723	15,26
0,434	17,46	0,187	16,46	0,997	16,32	0,615	15,30
0,315	16,20	Platte 130—132		0,815	15,07	0,492	17,10
0,228	16,09	$t = -195^\circ$		0,690	13,44	0,374	18,62
0,120	21,00	0,290	25,22	0,542	11,35	0,287	18,55†
0,079	24,88	0,211	24,28	0,402	10,56*	0,144	15,30
Platte 79—87		0,1014	19,10	0,260	12,52*	0,0954	12,11
$t = 13,6^\circ$		0,0750	17,38	0,205	14,26*	0,0474	14,96
0,953	21,18	0,050	18,39	Platte 107—108		Platte 115—119	
0,781	22,52	Platte 133—134		1,495	18,44	0,178	15,12
0,656	20,98	$t = -195^\circ$		1,065	16,96	0,484	12,60
0,544	19,00	0,250	24,92	0,798	14,96	0,337	11,70
0,436	17,16	0,154	21,90	0,615	12,91	0,690	15,41
0,338	16,30	0,0783	16,70	0,426	11,25	0,820	16,72
0,229	16,27	0,0585	17,52	0,248	12,54	1,067	17,94
0,120	20,80	0,0384	20,00	0,105	19,06	in flüssiger Luft weiter gemessen	
0,078	24,79	0,0330	21,25	Platte 109—110			
Platte 88—90				$t = 16^\circ$			
nur Kathode				1,373	18,26	1,00	11,84
gekühlt				0,941	16,98	0,820	13,92
0,926	21,00			0,668	15,79	0,610	15,57
0,663	18,90			0,459	13,16	0,405	17,59
0,563	17,50			0,251	12,50	0,301	18,78
0,385	15,26			0,150	15,73	0,125	14,30
0,179	17,59					0,0626	14,18
0,100	24,00						

* Hier sind die Längen bei Stromstärken von 50 Milli-Amp. genommen worden, da die Entladung bei höheren Stromstärken nicht konstant gehalten werden konnte.

† Bis $p = 0,287$ ist keine richtige Schichtung zu erhalten, es gibt nur 1—2 ganz schlecht ausgebildete Schichten an der Kathode.

Tabelle VI (Fortsetzung).

$$r = 10,6$$

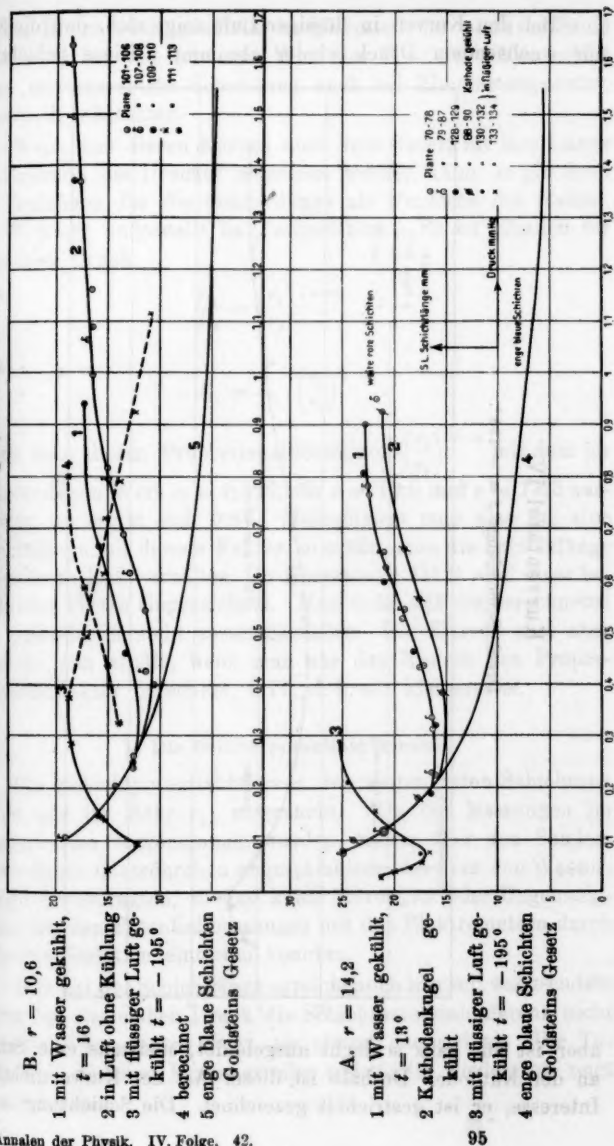
p	S. L.	p	S. L.
Platte 120—123		0,365	18,21
$t = -195^{\circ}$		0,258	18,16
0,087	12,72	0,153	15,99
0,137	15,06	0,088	13,00
0,180	17,00	0,0524	14,22
0,225	17,88	0,0539	14,18
0,324	18,70		

zu erreichen und dann mit der anderen Schichtung zusammenzufallen. Aus der Tafel ist klar zu erkennen, daß der Charakter der Schichtung bei Kühlung mit flüssiger Luft sich nicht ändert. Die Schichtung hat denselben Absolutwert des Minimums, und auch das Maximum ist wenig höher. Da das Volumen konstant blieb, so ist der Druck bei gleicher Dichte während der Kühlung bedeutend niedriger. (Da nur ein Teil der Anordnung mit flüssiger Luft gekühlt wurde, konnte leider nicht aus dem Druck bei konstantem Volumen die Dichte berechnet werden.) Daher erklärt sich das kleinere Druckintervall.

Die Schichtung setzt ein, wenn der Potentialgradient einen gewissen Wert erreicht hat (13—14 Volt). Dieser wird allerdings bei Kühlung bei etwas geringerer Gasdichte erreicht, als ohne Kühlung. Die Vorgänge an den Wänden (sei es Rekombination, sei es Diffusion) werden durch die Kühlung beeinflusst, so daß eben zunächst von der zugeführten elektrischen Energie mehr durch Abgabe an die stark gekühlten Wände verbraucht wird, als bei höherer Temperatur. Erst wenn die auf die Stromleitung (Ionisation) verwandte Energie einen bestimmten Wert erreicht hat, eben den charakteristischen Wert des Gradienten, tritt Schichtung in beiden Fällen ein.

Aus Kurve 2 der Kurventafel III A, die mit gekühlter Kathode aufgenommen worden ist, sieht man, daß hier die Schichtlänge schon kleiner geworden ist; also man kann jeden beliebigen Kurvenzug zwischen den beiden Grenzkurven erhalten; ebenso ist Kurve 1 in B mit wassergekühlter Röhre aufgenommen, während 2 in Luft. Dasselbe Bild wird sich später auch bei dem Schichtpotential ergeben.

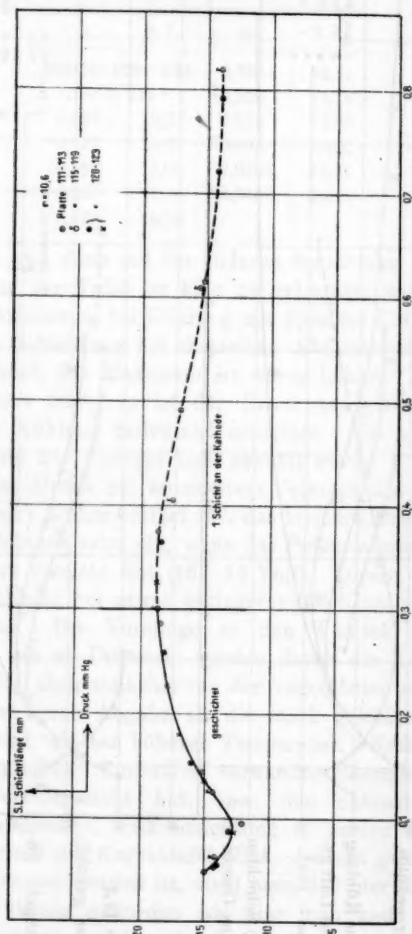
Kurventafel III.
Druck-Schichtlänge (weite Schichten).



Bei den Kurven in flüssiger Luft zeigt sich, daß die S.L. mit wachsendem Druck wieder abnimmt. Diese Schichtung

Kurventafel IV.

Druck-Schichtlänge $t = -195^{\circ}$.



aber ist nur ganz schlecht ausgebildet, meistens eine Schicht an der Kathode. Deshalb ist dieser Ast der Kurve nicht von Interesse, er ist gestrichelt gezeichnet. Die Schichtung in der

ganzen Röhre oder jedenfalls im Hauptteil der positiven Säule setzt stets bei dem höchsten Wert der S. L. ein. Man erhält diese unausgebildete Schichtung auch bei Zimmertemperatur, aber noch schlechter.

Wenn aus diesen Kurven auch kein Gesetz für ihre Länge als Funktion des Druckes abgeleitet werden kann, so gilt doch die Beziehung für die Schichtlänge als Funktion des Radius, die Wehner aufgestellt hat, angenähert. Es ist nämlich für denselben Druck

$$\frac{l_{r_1}}{l_{r_2}} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{1-m}$$

oder

$$l_{r_1} = l_{r_2} \cdot \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{1-m}.$$

Wenn man diesen Proportionalitätsfaktor $\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{1-m}$ mit dem für m gefundenen Wert $m = 0,522$, für $r = 10,6$ und $r = 14,2$ ausrechnet, so ergibt sich 0,87. Multipliziert man also die eine Schichtlänge mit diesem Faktor, so müßte man die Schichtlänge im anderen Rohr erhalten. In Kurventafel III B sind diese berechneten Werte eingezeichnet. Man sieht, daß die berechneten und gefundenen nicht zusammenfallen. Die Kurven sind aber ähnlich; man erhält, wenn man aus den Kurven den Proportionalitätsfaktor berechnet, 0,77, d. h. ein kleineres m .

b) Die Schichtpotentialdifferenz.

Die Schichtpotentialdifferenz der weiten roten Schichtung wurde nur im Rohr r_{14} untersucht. Da die Messungen im Wasserkasten vorgenommen wurden, waren über den Sondenenden dünne Glasröhrchen angeschmolzen, die über den Wasserspiegel herausragten, so daß keine Störungen oder Ungenauigkeiten bei den Potentialmessungen mit den Elektrometern durch schlechte Isolation eintreten konnten.

Wie bei der Schichtlänge erreicht auch hier mit wachsendem Strom bei demselben Druck die Schichtpotentialdifferenz nicht ganz einen konstanten Wert, sie nimmt dauernd ab. Die Tabelle VII, die eine Messungsreihe vollständig wiedergibt, zeigt dies deutlich.

Tabelle VII.

Stromstärke-Schichtpotentialdifferenz.

Messung XXII. Platte 79—87. $t = 13,6^\circ$. $r = 14,2$.

p	J	S. P.	p	J	S. P.	p	J	S. P.
0,953	48	36,9	0,544	50	22,45	0,229	54	15,01
	100	31,98		100	19,60		100	14,19
	149,2	30,02		149	20,28		149,8	13,56
	125	30,65		125	20,72		125	13,75
	100	31,55		100	20,63		100	14,183
0,781	75	33,80	0,436	75	22,10	0,120	75	14,62
	50	27,02		50	20,08		62	12,41
	100	28,02		100	18,60		74,9	12,44
	150	26,50		149,5	17,49		100	12,85
	125	27,38		125	18,15		150,1	12,15
0,656	100	27,70	0,338	100	18,46	0,080	100	12,96
	75	27,85		75	19,30		65	11,82
	50	24,70		49,5	17,95		100	11,92
	100	24,14		100	17,01		150,2	11,76
	157	23,02		150,2	15,78		124,5	11,97
	125	23,38		125	16,20		100	12,00
	100	24,15		100	17,00		75	11,88
	75	24,00		75	16,85			

Es zeigt sich, daß vor allem bei auf- und absteigendem Strom das Schichtpotential oft beträchtliche Änderungen bei gleicher Stromstärke erfährt, dies liegt daran, daß für diese Messungen der weiten Schichten überhaupt die Methode der Mittelwertbildung, die für die enge Schichtung ausreichende Genauigkeit ergibt, hier nicht mehr so gute Resultate liefert. Denn da bei gleichbleibender Entladungslänge und Elektrometerempfindlichkeit wegen der größeren Länge der Schichten bedeutend weniger Schichten zwischen den messenden Sonden liegen, wird sich auch die Änderung des Potentialgradienten in einer Schicht bemerkbarer machen, wenn die Sonden nicht in äquivalenten Querschnitten der Schichten stehen. Es ist zunächst noch nicht bekannt, wie sich bei diesen weiten Schichten die Änderung des Gradienten innerhalb einer Schicht vollzieht. Mit der Annahme, daß sich die Schichten auch hierin ähnlich und die Werte für die Maximalschwankungen des Gradienten

für die
einem
denn
liegen
versch
Teilen
stimm

p
Plat
 t
0,90
0,76
0,62
0,52
0,43
0,31
0,22
0,12
0,07

Man
des C
15 P
Schic
gebe
enge
Aufs
im V
zwis
mit

für die enge Schichtung die oben angegebenen sind, würde man zu einem Fehler im ungünstigsten Falle von 2—3 Proz. kommen; denn an Stelle von 15—20 Schichten bei der engen Schichtung liegen nur 5—8 jetzt zwischen den Sonden. Trotzdem geben verschiedene Messungen, wo die Sonden sicher in anderen Teilen der Entladung standen, recht befriedigende Übereinstimmung, wie aus Kurventafel V später hervorgehen wird.

Tabelle VIII.

Druck-Schichtpotentialdifferenz.

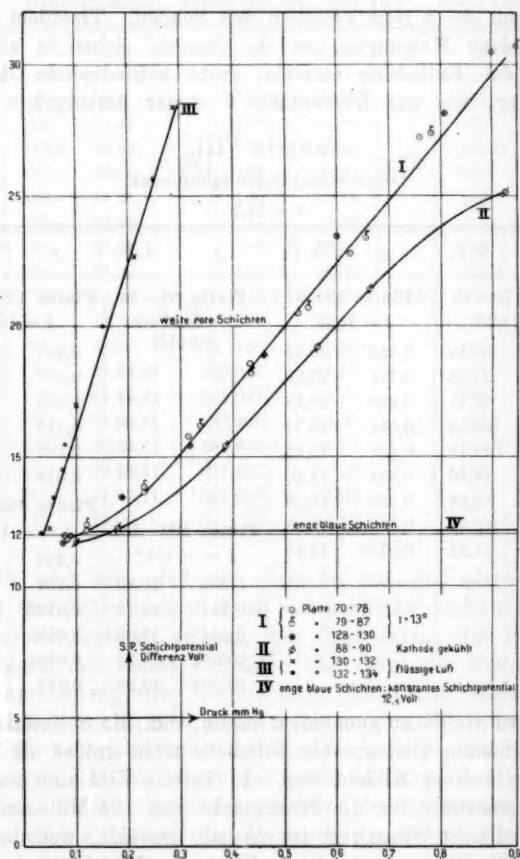
$$r = 14,2$$

<i>p</i>	S. P.	<i>p</i>	S. P.	<i>p</i>	S. P.	<i>p</i>	S. P.
Platte 70—78		Platte 79—87		Platte 88—90		Platte 128—130	
<i>t</i> = 13,6°		<i>t</i> = 13,6°		nur Kathode gekühlt		<i>t</i> = 13°	
0,901	30,50	0,953	30,65	0,926	25,15	0,807	27,18
0,760	27,25	0,781	27,38	0,663	21,44	0,597	23,42
0,625	22,78	0,656	23,38	0,563	19,20	0,462	18,90
0,527	20,50	0,544	20,72	0,385	15,45	0,317	15,23
0,434	18,56	0,436	18,15	0,179	12,21	0,187	13,48
0,315	15,80	0,338	16,20	0,100	11,73	0,078	11,78
0,228	13,69	0,229	13,75	Platte 130—132		Platte 132—134	
0,120	12,20	0,120	12,25	<i>t</i> = - 195°		<i>t</i> = - 195°	
0,079	11,92	0,0799	11,88	<i>t</i> = - 195°		0,250	25,65
				0,290	28,30	0,154	20,00
				0,211	22,68	0,0783	15,15
				0,101	17,00	0,0585	13,46
				0,0752	14,53	0,0384	12,32
				0,0498	12,26	0,033	12,08

Man wird vielleicht annehmen dürfen, daß die Schwankungen des Gradienten kleiner, aber jedenfalls nicht größer als 10 bis 15 Proz. in einer Schicht sind. In Tabelle VIII sind nun die Schichtpotentiale für die Stromstärke von 125 Milli-Amp. gegeben. Dieser Stromwert ist deshalb gewählt, weil bei der engen Schichtung auch dieser Wert als Mittelwert bei der Aufsuchung der Schichtpotentiale diene. Die Messung wurde im Wasserbad und in flüssiger Luft ausgeführt. Es liegen zwischen Messung 70—90 und 128—134 sechs Monate.

Das Schichtpotential steigt nach Kurventafel V linear mit dem Druck. Der höchste erreichte Wert liegt bei 31 Volt.

Kurventafel V.

Druck - Schichtpotentialdifferenz. $r = 14,2$ mm.

Bei tiefen Drucken wird der konstante Wert der engen Schichtung 12,1 Volt erreicht.

Die Kühlung in flüssiger Luft ändert auch hier nichts. Der lineare Anstieg bleibt, ebenso die Absolutwerte. Die Kurven würden fast zusammenfallen, wenn man nicht auf Druck,

sondern auf Gasdichte bezöge. Eine ausführliche Erklärung ist auf p. 1480 für die Schichtlänge gegeben. Der lineare Anstieg setzt sich ungefähr bis zu dem Druck fort, wo die Schichtlängen beider Schichtsysteme zusammenfallen (vgl. auch Kurventafel III). Es ist bemerkenswert, daß trotz des merkwürdigen Kurvenverlaufs der Schichtung die Schichtpotentialdifferenz linear mit dem Druck wächst.

Auch hier kann man durch Weglassen der Kühlung (Kurve II) jede beliebige Schichtpotentialdifferenz zwischen den beiden Extremwerten erreichen. Wenn so auch der Temperatureinfluß, den Wehner vermutet, die Ursache des Nichtzusammenfallens seiner beiden Kurven war, so werden wir im folgenden Abschnitt sehen, daß die Temperatur der Wände zwar einen bedeutenden Einfluß hat, aber in anderem Sinne, wie Wehner annimmt.

V. Der Sauerstoffeinfluß.

a) Verschiedene Beobachtungen.

Die Ursachen der oben (p. 1466) beschriebenen Schichtsysteme waren zunächst nicht zu ersehen. Verunreinigungen erschienen wegen der sorgfältigen Reinigung der Röhre nicht wahrscheinlich; da auch die Wehneltkathode beim Glühen im höchsten Vakuum kein Gas abgab, schied diese zunächst auch aus.

Zur Prüfung, ob doch etwa eine kondensierbare Verunreinigung die Ursache war, wurde ein Ansatz an die Kathodenkugel angeblasen. Zwei durchgezogene Platindrähte dienten als Elektroden, ein Hochvakuumventil, wie oben beschrieben, trennte ihn von der Röhre. In der Tat zeigte sich, nachdem durch Kühlung des Ansatzes die blaue Schichtung sich in die weite rote verwandelt hatte und nun schnell bis zum höchsten Vakuum ausgepumpt worden war, daß die Induktorentladung im Ansatz nach Schließen des Ventils und Wegnahme der Kühlung durch flüssige Luft vom grünen Fluoreszenzlicht des Röntgenvakuums in das bläuliche des Geißlervakuums überging; damit war die Anwesenheit eines kondensierbaren Gases erwiesen.

Durch ein angeschmolzenes Röhrchen mit tropfbarem Wasser, das zunächst durch flüssige Luft gekühlt wurde, ließ sich nun nachweisen, daß Wasser oder Sauerstoff die Ursache der blauen

Schichtung war. War nämlich diese nach langer Reinigung rot, so genügte schon ein minimales Senken des Kühlgefäßes um durch Erhöhung des Wasserdampfdruckes die blaue Schichtung hervorzurufen. Wie gering diese Verunreinigung trotzdem noch sein muß, geht daraus hervor, daß die Tabellen von Landolt und Börnstein den Dampfdruck des Eises bei -65° zu 0,003 mm angeben. Ich hatte aber einen Druck von H_2 von ca. 1 mm.

Obwohl der Wasserdampf von der Anode her hereindiffundierte, ging die blaue Schichtung stets von der Kathode aus.

Zur weiteren Prüfung des prozentischen Einflusses von Sauerstoff wurde O_2 im Vakuum aus Kaliumpermanganat hergestellt, durch ein in flüssige Luft tauchende 1 m lange Glaskapillare von 0,5 mm Durchmesser zwecks Reinigung eingeleitet. Durch Abpumpen und darauffolgendes Einleiten von H_2 konnte jede gewünschte Sauerstoffverunreinigung erhalten werden. Es zeigt sich wie aus der Tabelle hervorgeht, daß bis zu ca. 0,05 Proz. Sauerstoff die Schichtung rot aussieht; eine geringere Verunreinigung konnte nicht erzielt werden, auch ist dann die Schichtung stabil d. h. sie ändert ihr Aussehen nicht mehr, bleibt rot und tritt bei ca. 1 mm Hg ein.

Bei wachsendem Sauerstoffgehalt erhält man bei blauer Schichtung ein dauerndes Wachsen des Druckbereichs, indem Schichtung auftritt und zwar nach oben hin. Dies zeigt die Tabelle.

$$r = 14,2$$

Prozentige Sauerstoffverunreinigung	Eintritt der Schichtung
0,05 Proz.	1 mm, rote Schichtung ¹⁾
0,152 „	1,88 „ blaue „
1,78 „	2,55 „ „ „
5,36 „	2,80 „ „ „
10,45 „	>3 „ es konnte keine ungeschichtete Entladung erhalten werden.

1) Die Entladung zeigt zuerst blaue Schichtung, regeneriert sich nach einiger Zeit zu Rot.

Ist einmal die blaue Schichtung vorhanden, so gelten bis zu den höchsten bei mir angewandten Verunreinigungen die oben erhaltenen Gesetze: d. h. das Goldsteinsche Gesetz für die Schichtlänge und konstante Schichtpotentialdifferenz von 12 Volt, wie ich durch verschiedene Messungen geprüft habe.

Zu der Tabelle ist noch zu erwähnen, daß der Prozentgehalt natürlich nur theoretisch ist, da sich wohl wie selbstverständlich ein Gleichgewichtszustand zwischen H_2 , O_3 , H_2O und H_2O_2 bildet, so daß der Prozentgehalt an O_3 anders ist, als vorher gemessen.

Es fragt sich nun, was die Ursache dieser Sauerstoffverunreinigung sein kann. Es ist wohl sicher, daß wenn man mit Bombenwasserstoff arbeitet, man selbst bei Sauerstoffentziehung durch Pyrogallol kaum unter einem Prozentgehalt von 0,1 Proz. gelangen kann. Daß der Wasserstoff, der aus verflüssigtem erhalten war, und mit dem ich zuerst die rote Schichtung erhielt, sehr rein war, geht aus den Versuchen hervor. Man könnte nun denken, daß durch das Palladium nicht nur H_2 sondern auch Spuren von O_2 diffundieren. Dagegen sprechen die Versuche mit der Wasserstoffkammer. Ich glühte das Palladiumrohr in einer Wasserstoffatmosphäre unter Atmosphärendruck. Die Kammer wurde vorher ausgepumpt. Es zeigte sich keine Änderung.

Eine Ursache ist die Reduktion des CaO . Daher erhält man auch bei einer frisch bereiteten Wehneltkathode zuerst nur sehr schwer die rote Schichtung; erst wenn die Kathode ganz blank ist, erhält man sie. Trotzdem glaube ich nicht, daß dies die Hauptursache der Verunreinigung ist. Denn ich habe Versuche mit einer Platintopfkatode gemacht, die mit Wasser gekühlt wurde, und habe auch hier die blaue Schichtung erhalten.

Die Ursache liegt vielmehr in der dauernden Wasserabgabe der Glaswände bei der starken Erhitzung durch den Strom. Eine Arbeit von Cohnstädt¹⁾ zeigt dies deutlich. Bunsen²⁾ hat sogar gefunden, daß bis 500° Glas dauernd Wasser abgibt.

1) E. Cohnstädt, Ann. d. Phys. 38. p. 223. 1912.

2) R. Bunsen, Wied. Ann. d. Phys. 24. p. 321. 1885.

Bei den verhältnismäßig hohen Strömen findet eine sehr starke Erwärmung der Glaswände statt, so daß trotz des starken Erhitzens bis 375° immer noch Wasser abgegeben wird. Bei Kühlung der Wände wird diese Erscheinung verringert. Auch dürfte eine geringe Sauerstoffabgabe des Glases, das ja immer Gase okkludiert hat, durch die starke Erhitzung, nicht von der Hand zu weisen sein.

Wie wir gesehen haben, genügen schon Spuren von O_2 und H_2O , diese Schichtung hervorzubringen. Es ist auch wohl kaum anzunehmen, daß die Gasabgabe vollständig durch die Kühlung verschwunden ist; wir werden auch bei den roten Schichten noch Sauerstoff vorhanden haben, nur ist jedenfalls ein solches Gleichgewicht eingetreten, daß sich bei einer weiteren Kühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft nicht mehr ändert.

Jetzt ist auch die Wehnersche Kurve *C* und *B* vollständig klar. Die verschiedenen Kurven sind einfach durch verschiedene Reinheitsgrade des H_2 verursacht, die entweder von tatsächlicher Verschiedenheit des eingeleiteten Wasserstoffs herrührten oder von verschiedener Erwärmung des Rohres. Daß trotzdem das Goldsteinsche Gesetz gilt, liegt daran, daß die Schichtung weniger empfindlich auf Verunreinigung ist als die Schichtpotentialdifferenz.

b) Spektralbeobachtungen.

Ehe diese letzten Versuche volle Klarheit über die Ursachen der neuen Schichtung brachten, wurden spektroskopische Beobachtungen gemacht, in der Erwartung, etwa Linien einer Verunreinigung zu finden, und um überhaupt den spektralen Charakter dieser verschiedenen Schichtungen blau und rot näher zu untersuchen. Ich verwandte ein Hilgersches Wellenlängenspektroskop, das gestattete, die Wellenlänge bis auf ein Ångström genau abzulesen.

Es ergab sich nun, daß die rote Schichtung bei allen Drucken in der positiven Säule das reine Viellinienspektrum des H_2 zeigte; es wurde mit der Spektraltafel für H_2 bei Kayser und Runge und vor allem mit einer Tabelle, die Fulcher¹⁾ gibt, verglichen. Dieser hat die verschiedenen

1) G. S. Fulcher, Phys. Z. 13. p. 1141. 1912.

Spektra bei langsamen und schnellen Kathodenstrahlen in H_2 untersucht und erhält eine Tabelle für die Linien bei langsamen Strahlen (rote Entladung). Die Werte (auch Helligkeitswerte) stimmen vollständig mit meinen Beobachtungen der roten Schichten überein. Die vier Paare, die Fulcher erwähnt, sind die stärksten im ganzen Spektrum, am stärksten 6032,14—6018,53.

In der blauen Schichtung sind alle Linien des Viellinienspektrums sehr geschwächt. Vor allem die ersten drei roten Paare sind fast ganz verschwunden, nur 6032,14 und 6018,53 bleibt hell und überstrahlt H_α bei weitem. Wir müssen also wohl die blaue Färbung einer außerordentlichen Schwächung des roten Teiles des Viellinienspektrums zuschreiben. Da allerdings das Spektrum nur bis H_β genau verfolgt wurde, ist es möglich, daß die violetten Linien sehr viel stärker werden. Subjektiv konnte nichts wahrgenommen werden.

Daß Sauerstoff schwächend auf das Spektrum eines fremden Gases einwirkt (die blaue Schichtung ist weniger hell und auch auf der Photographie unwirksamer), ist schon von Lewis¹⁾ eingehend untersucht worden, der zu ähnlichen Resultaten kommt.

Wir müssen jedenfalls die blaue Färbung in einer Wasserstoffentladung in der positiven Säule der Anwesenheit von Sauerstoff zuschreiben. Dies erklärt auch die oben erwähnten Versuche von Crookes,²⁾ der beim Erhitzen von Phosphorsäureanhydrid das Auftreten einer ersten blauen Schicht erhielt, und diese auf Phosphor zurückführte. Durch das Erhitzen wurde jedenfalls Wasserdampf frei, der dies verursachte; ich habe die von ihm gefundene, unbekannte Linie im Grün, die er auf die Phosphorsäure schiebt, nicht finden können.

Bei ganz starken Verunreinigungen (10 Proz.) erhält die blaue Kappe der ersten Schicht einen kirschroten Saum, dem Anscheine nach dieselbe Farbe, die an der Glaswand im Gebiet der positiven Säule auftaucht, wenn man bei Röntgenvakuum und darunter mit Hilfe der Wehneltkathode starke Ströme (100 Milli-Amp.) durch das Rohr schickt. Spektroskopisch wurde sie nicht untersucht.

1) P. Lewis, Ann. d. Phys. 69. p. 406. 1899.

2) W. Crookes, Proc. Roy. Soc. 19. p. 399. 1902.

Die Doppelschichten sind nun Schichten, bei denen ein blauer Saum vor der roten Schicht auf der Kathodenseite liegt. Nach den obigen Ausführungen muß man diesen Saum auf Sauerstoff zurückführen. Da die weiten roten Schichten fast stets diesen blauen Saum haben, sind sie also nach früherer Auffassung Doppelschichten, wir müssen also auch hier noch Sauerstoff in geringen Spuren annehmen; nur in flüssiger Luft waren die Schichten bei höheren Drucken vollständig rot, und man erhält so vom negativen Glimmlicht bis zur Anode die gleiche Farbe in der Entladung.

c) Sauerstoffeinfluß in der Literatur.

Der große Einfluß, den der Sauerstoff durch seinen stark elektronegativen Charakter auf ionisierte Gase ausübt, indem er sich freie Elektronen anlagert, ist schon in verschiedenen Arbeiten behandelt worden.

Vor allem haben Frank und Pohl in Argon und Stickstoff den großen Einfluß des O_2 auf die Beweglichkeit des negativen Ions studiert.¹⁾ Sie fanden, daß ein Zusatz von 1,2 Proz. O_2 zu Argon die Beweglichkeit des negativen Ions von 206,3 auf 1,70 herabdrückte.

Desgleichen haben Chattok und Tyndall²⁾ für Wasserstoff die Beweglichkeit des negativen Ions gemessen und finden dieselbe Erscheinung. Bis zu einer Verunreinigung von 0,94 Proz. erhalten sie eine konstante Beweglichkeit von 7,6, die sich bei 0,0002 Proz. bis auf 74 erhöht hat. Erst bei noch weiterer Reinheit, wo sie den Gehalt nicht mehr angeben können, erhalten sie einen konstanten Wert der Beweglichkeit von 240. Man sieht also, daß sich hier noch weit geringere Beimengungen von O_2 , als ich sie jedenfalls hatte, so stark bemerkbar machen, daß sie die Beweglichkeit des negativen Ions auf den dritten Teil herabdrücken.

Was nun die Schichtung anlangt, so hat Gehlhoff³⁾ in zwei Arbeiten gezeigt, daß die Schichtung in Helium und auch Stickstoff nicht eintritt, wenn eben die Reinigung von Sauer-

1) J. Frank, Ber. Phys. Ges. p. 291. 1910 u. p. 613. 1910.

2) A. P. Chattok und A. M. Tyndall, Phyl. Mag. 20. p. 450. 1910, Tab. 1, 453.

3) G. Gehlhoff, Ber. Phys. Ges. 12. p. 963. 1910 u. 14. p. 960. 1912.

stoff möglichst weit getrieben wird; er reinigte mit einer Kaliumzelle. Bei Wasserstoff erhielt er kein Aufhören der Schichtung; doch hat er seiner Beschreibung nach schöne Schichtung mit blauem Rand in Wasserstoff bei seinen Versuchen beobachtet, so daß nach dem oben Gesagten dieses Experiment mir nicht einwandfrei zu sein scheint.

Welchen Einfluß der Sauerstoff auf das Druckintervall hat, in dem Schichtung eintritt, ist schon oben beschrieben. Es erscheint daher nicht als unmöglich, daß bei größter Reinheit des Gases und vor allem bei Ausschluß auch der geringsten Spuren von Sauerstoff die Schichtung auch in Wasserstoff verschwinden würde, wie es für andere Gase nachgewiesen ist. Es würde dann auch dieser letzte Repräsentant der Schichtung in reinen Gasen aufhören zu existieren.

VI. Der Mechanismus der Schichtung.

a) Der Potentialgradient.

Da die Theorien, die die Schichtung erklären, alle verlangen, daß die geschichtete und ungeschichtete Entladung in ihren Ursachen anders sich verhalten, so lag es nahe, zu prüfen, ob bei dem Übergang von ungeschichteter zu geschichteter Entladung irgendein Sprung in der Charakteristik einträte. Die charakteristische Größe ist nun für eine Entladung in erster Linie der Potentialgradient, zumal für die ungeschichtete positive Säule.

Da die Bestimmung desselben für die geschichtete Entladung (selbstverständlich kann hier nur der mittlere Gradient in Frage kommen) schon aus den Potentialmessungen zwischen zwei Querschnitten von bekannter Entfernung gegeben ist, ist seine Auswertung aus den Messungen sehr einfach.

Es ist schon aus der Konstanz der Schichtlänge und Schichtpotentialdifferenz mit wachsendem Strom ersichtlich, daß auch der Gradient unabhängig vom Strom wird, wenn dieser einen bestimmten Wert erreicht hat. Dies ist zuerst wohl von Geiger¹⁾ gezeigt worden, wenn auch Hittorf²⁾ in weiten Röhren dies schon erwähnt. Geiger hat auf die Bedeutung nicht weiter hingewiesen. Er hat die Gradient-

1) H. Geiger, Ann. d. Phys. 22. p. 973. 1907.

2) W. Hittorf, Wied. Ann. 20. p. 705. 1883.

messung vor allem in Stickstoff in der ungeschichteten Säule vorgenommen. Es liegen allerdings nur wenige Daten vor.

Schwienhorst¹⁾ hat ausführlichere Messungen gemacht. Diese beziehen sich aber nur auf ganz geringe Stromstärken bis zu 6 Milli-Amp. und bedeutend kleinere Radien. Hier nimmt der Gradient mit wachsendem Strom ab. Er kommt aber durch ionentheoretische Überlegungen zu dem Gesetz, daß der Gradient bei hohen Stromstärken unabhängig vom Strom sein muß, wie es tatsächlich Geiger gefunden hat. Bei seinen Drucken von 2—9 mm Hg findet er, daß der Gradient für eine Stromstärke linear mit dem Druck wächst.²⁾

Betrachten wir unsere Messungen an blauen engen Schichten, so ist nach dem Goldsteinschen Gesetz die Schichtlänge, wenn wir vom Radius absehen $l = \frac{c}{p^m}$ und da S. P. unabhängig vom Druck 12,1 Volt beträgt, der Potentialgradient G gleich.

$$G = \frac{12,1}{c'} \cdot p^m = C \cdot p^m \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}^3)$$

wo C eine neue Konstante ist.

$$m = 0,522 \quad C = \frac{12,1}{c'} = 1,80 \text{ für } r = 14,2 \text{ (vgl. p. 1473).}$$

Für die enge blaue Schichtung war es nun nicht möglich, den Übergang von geschichtet zu ungeschichtet zu messen, da die Schichtung schon bei hohen Drucken einsetzt, und der konstante Endwert des Gradienten bei den hohen Drucken $p = 1,5$ mm bei den zur Verfügung stehenden Spannungen im Strom nicht erreicht werden konnte.

Wohl aber gelang es bei den weiten roten Schichten. Bei diesen stellte sich nun zunächst das überraschende Resultat heraus, daß auch hier der Gradient trotz der ganz verschiedenen Schichtlänge und Potentialdifferenz wenigstens bei

1) H. Schwienhorst, Diss. Göttingen 1903.

2) Andere Messungen wie sie z. B. bei J. J. Thomson (Conduction of Electricity through Gases p. 555) angeführt sind, waren aus den oben angeführten Gründen nicht zu verwerten.

3) Die neue Konstante c' ist verursacht durch den Übergang von Millimeter zu Zentimeter. Im Goldsteinschen Gesetz sind die Konstanten berechnet für Radius und Schichtlänge in Millimeter, während der Gradient hier in Volt $\cdot \text{cm}^{-1}$ angegeben ist.

$r =$	
p	
enge Sch	
	1,5
	1,3
	1,075
	0,925
	0,725
	0,55
	0,40
	0,30
	0,215
	0,150
	0,11
	0,08
ungeschi	
$t =$	
	1,776
	1,492
	1,237
	1,046
	0,880
Beginn d	
roten Sc	
	0,721
	0,570
	0,490
	0,319
	0,079

Tabelle IX.

Druck-konstanter Gradient.

 $r = 14,2$ $r = 14,2$ $r = 19,6$ u. $30,3$

p G Volt/cm		p	G	p	G	p	G
enge Schichtung		weite rote Schichtung $t = 13^\circ$		ungeschichtet $t = -195^\circ$		enge Schichtung $r = 19,6$	
1,5	22						
1,3	20,16	0,900	13,6	0,746	19,46	1,225	20,1
1,075	17,98	0,765	12,06	0,497	15,88	0,846	16,04
0,925	16,13	0,625	11,08	0,290	11,43	1,025	17,97
0,725	13,83	0,527	10,79	Beginn d. weiten roten Schichtung		0,698	13,26
0,55	12,10	0,434	10,58			0,526	11,21
0,40	10,52	0,315	9,78	0,290	11,31	0,434	9,76
0,30	9,13	0,228	8,55	0,211	9,91	0,239	7,51
0,215	7,56	0,120	5,88	0,101	8,88	0,107	4,55
0,150	6,45	0,079	4,95	0,075	8,36	0,051	3,10
0,11	5,69	ungeschichtet $t = 13^\circ$		0,050	6,67	enge Schichtung $r = 30,3$	
0,08	4,84	1,955	22,40	ungeschichtet $t = -195^\circ$		0,688	12,80
ungeschichtet rot $t = 13^\circ$		1,69	20,58	0,780	21,72	0,533	10,78
1,776	21,35	1,491	19,35	0,600	18,30	0,431	8,74
1,492	18,68	1,27	17,46	0,374	14,62	0,241	6,92
1,237	16,85	1,144	16,52	Beginn d. weiten roten Schichtung		0,107	3,77
1,046	15,35	1,035	15,63			0,0506	2,40
0,880	13,83	0,922	14,53				
Beginn d. weiten roten Schichtung		0,867	13,72	0,250	10,72		
		0,812	13,00	0,154	9,14		
0,721	11,72	Beginn d. weiten roten Schichtung		0,0783	9,04		
0,570	10,90		12,67*	0,0585	7,80		
0,490	10,88	0,808	13,72*	0,033	5,65		
0,319	10,79	0,597	10,84				
0,079	5,02	0,462	10,2				
		0,317	9,63				
		0,187	8,33				
		0,0921	5,16				
		0,051	3,67				
		Aufhören der Schichtung					
		0,045	3,46				
		0,017	2,44				
		0,011	2,27				

* Je nach Sondenstellung.

hohen Drucken ganz ähnliche Druckgradientkurven liefert, wie die enge Schichtung. Die vorstehende Tab. IX zeigt dies, hauptsächlich für r_{14} . Es ist hier der konstante Wert des Gradienten genommen worden.

Bei r_{20} und r_{30} ist die Stromstärke von 90 Milli-Amp. maßgebend.

Kurventafel VI zeigt das Bild graphisch. Bei dem Druck 0,812 in der zweiten Kolumne der Tabelle ist der Gradient einmal im ungeschichteten Teil der positiven Säule nahe der Anode, das andere Mal im geschichteten Teil nach der Kathode zu gemessen worden. Man sieht, daß der mittlere Gradient gleich ist. Allerdings ergeben sich bei der geschichteten Entladung, je nach der Sondenstellung in den Schichten zwei Werte des Gradienten. Der Wert in der ungeschichteten Entladung fällt aber zwischen diese beiden Werte, so daß man wohl sagen kann, daß ein Sprung nicht eintritt. Das gleiche gilt für die Drucke $p = 0,290$ in der ersten Messung in flüssiger Luft. Ich habe diese Tatsache verschiedentlich immer mit gleichem Resultat geprüft.

In Kurventafel VI sind zugleich die Logarithmen der Gradient-Druckkurven rechts aufgetragen.¹⁾ Sie sind Gerade, deren Neigung den Exponenten angibt, lassen sich also darstellen:

$$\lg G = C + m \cdot \lg p$$

oder

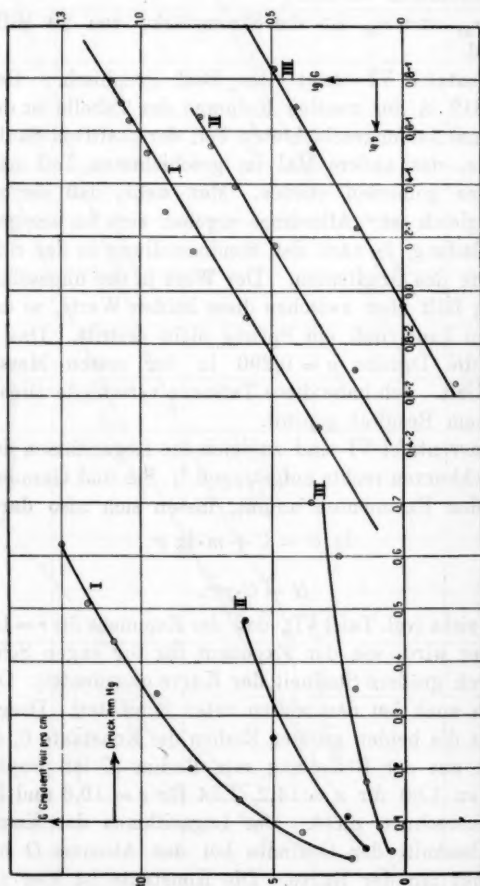
$$G = C \cdot p^m.$$

Man sieht (vgl. Tafel VI), daß der Exponent für $r = 19,6$ und $30,3$ größer wird, wie der Exponent für die engen Schichten: $0,522$ (durch größere Steilheit der Kurve angedeutet). Dasselbe findet sich auch bei den weiten roten Schichten. Desgleichen stimmt für die beiden größten Radien die Konstante C , die sich nach oben aus der Beziehung zum Radius (C ist proportional $10/r^{1-m}$) zu $1,80$ für $r = 14,2$, $1,54$ für $r = 19,6$ und $1,26$ für $r = 30,3$ berechnet, nicht. Der Logarithmus der Konstanten ist der Abschnitt der Ordinate bei der Abszisse 0 bis zum Schnittpunkt mit der Kurve. Die Konstante ist hier zu groß. Dies liegt aber wohl daran, daß diese beiden Kurven über-

1) Für r_{20} und r_{30} wurde von einer graphischen Darstellung der Gradientendruckkurven wegen der dann entstehenden Unübersichtlichkeit (die Kurven fallen fast zusammen) abgesehen.

haupt nicht sehr gut mit denen von r_{14} zu vergleichen sind, da hier nur Stromstärken bis zu 100 Milli-Amp. in Betracht kommen, wo von einer Konstanz des Gradienten noch nichts

Kurventafel VII.
Druck-konstanter Gradient.



zu merken ist. Der konstante Wert müßte kleiner sein, und dadurch würden auch die Kurven in der gewünschten Richtung verschoben. Auch ist hier das Gesetz des konstanten Schicht-

potentials (vgl. Tabelle III, 3. u. 4. Spalte) schlechter erfüllt, so daß die Unregelmäßigkeit wohl hinlänglich erklärt scheint.

Bei dem Vergleich mit den Messungen von Geiger und Hittorf, die in derselben Weise in Kurventafel VII gezeichnet sind, stellt sich nun das gleiche Resultat auch für die ungeschichtete Entladung in Stickstoff heraus. Wenn sich auch große Verschiedenheiten in der Lage der Kurven, also der Konstanten C ergeben, die wohl durch den verschiedenen Reinheitsgrad der Gasfüllung erklärbar sind, so fällt doch eins sofort in die Augen: Alle Kurven bilden auch hier logarithmisch aufgetragen eine Gerade, die fast für alle gleiche Neigung hat. Sie sind also alle darstellbar:

$$G = C \cdot p^m,$$

wobei trotz der Verschiedenheit der Gasfüllung und Stromstärke m nur zwischen 0,612 und 0,564 schwankt.

Zu den Messungen von Geiger und Hittorf ist noch folgendes zu erwähnen: Es sind nur ungefähr gleiche Radien in Betracht gezogen. Geiger hat seine Hauptmessung bei 100 Milli-Amp. durchgeführt, die anderen Kurven stellen den konstanten Gradienten dar, der sich bei 0,150—0,4 Amp. nach seinen Angaben einstellt.¹⁾ Hittorf hat Stromstärken von 4 bis 5 Milli-Amp., wo nach seinen Angaben der Gradient konstant ist, verwandt.²⁾ Alle diese Messungen sind in Stickstoff gemacht.

In der Tafel sind die Punkte für die logarithmische Gerade für II und III aus Kurvenpunkten berechnet, für I sind die zu den beobachteten Werten zugehörigen Punkte eingezeichnet.

Die Kurve I liegt vollständig im Zug der von mir erhaltenen. Schwienhorst gibt an, daß der Gradient bei denselben Stromstärken linear mit dem Druck wächst. Er maß bei Drucken von 3—9 mm. Wie man aus meinen Kurven (Tafel VI) sieht, ist die Krümmung der Kurven schon bei 1,5 mm Druck derartig schwach, daß bei höheren Drucken, wenn der untere Verlauf nicht bekannt ist, ein linearer Verlauf ohne weiteres erhalten wird.

So stellt sich das Goldsteinsche Gesetz, das als Spezialfall für die Schichtung bis jetzt kaum oder nur schwer und

1) H. Geiger, vgl. p. 63 Tabelle VI, Kurve II.

2) W. Hittorf, vgl. p. 63, Tabelle IV, 1—6, p. 705.

gezwungen¹⁾ zu erklären war, als einfache Folge der den Gradienten mit dem Druck verbindenden Beziehung bei Drucken von 10—0,02 mm dar.

Da eingehende Messungen des Gradienten vor allem auch in schichtenfreiem Stickstoff aus dem Rahmen dieser Arbeit herausfielen und deshalb nicht unternommen worden sind, mag nicht weiter darauf eingegangen werden. Es liegt bis jetzt jedenfalls noch zu wenig Beobachtungsmaterial vor, um weitgehendere Schlüsse daraus zu ziehen.

Zu erwähnen ist, daß das Ergebnis, daß der Gradient in sauerstoffhaltigem Wasserstoff (Kurve I) höher ist wie in reinem (Kurve Ia, Tafel VI) schon von Schwienhorst gefunden ist²⁾ und auch Stark³⁾ erwähnt es.

b) Das Wesen der Schichtung.

Aus den Messungen der Schichtpotentialdifferenz ergibt sich als Resultat, daß in sauerstoffhaltigem Wasserstoff die Schichtpotentialdifferenz durch sämtliche Drucke den konstanten Wert von 12 Volt hat. Dagegen finden wir bei größerer Reinheit des Wasserstoffs Schichtpotentiale bis über 30 Volt.

Wenn wir daher annehmen, daß die Schichtpotentialdifferenz ein Maß für die Ionisationsspannung ist, so folgt, daß reiner Wasserstoff eine Ionisationsspannung von mindestens 30 Volt haben muß. Wir müßten dann die 12 Volt dem Sauerstoff zuschreiben. Nun geben die einzigen Messungen der Ionisationsspannung, die in definierten Gasen vorgenommen worden sind, nämlich die von Frank und Hertz,⁴⁾ eine Ionisationsspannung für Wasserstoff von 11 ± 1 Volt, für Sauerstoff 9 ± 1 Volt. Wollen wir daher annehmen, daß diese nicht genau sind, so läge es nahe daran zu denken, daß minimale Spuren von Sauerstoff dort die Messungen beeinflusst haben. Townsend⁵⁾ und seine Schüler finden allerdings nur

1) K. Seeliger, Ann. d. Phys. 38. p. 764. 1912.

2) H. Schwienhorst, vgl. o. p. 63.

3) J. Stark, Elektrizitätsleitung in Gasen, p. 106.

4) J. Frank und G. Hertz, Ber. Phys. Ges. p. 34. 1913.

5) J. Townsend, The Theory of Ionization of Gases by Collision p. 35. 1910.

durch ionentheoretische Ableitung einen Wert von ca. 26 Volt für Wasserstoff.

Jedenfalls genügt schon die Anwesenheit von ganz geringen Sauerstoffmengen, um die Schichtung sowohl ihrem Aussehen wie ihrem Charakter nach gründlich zu verändern. Es sind störende Einflüsse, und es erhebt sich nun die Frage, ob überhaupt nicht die Schichtung als eine Störung der eigentlich kontinuierlichen positiven Säule, die an sich nicht allzu tief in den eigentlichen Entladungsvorgang eingreift, anzusehen ist.

In der Tat zeigen dies nun verschiedene Beobachtungen. Vor allem erleidet der Potentialgradient, wie im vorigen Kapitel gezeigt ist, keinen Sprung beim Eintritt der Schichtung und ein spezielles Gesetz der Schichtung (das Goldsteinsche) erklärt sich durch das Verhalten des Gradienten. Die ungeschichtete und geschichtete Entladung verhalten sich gleich. Auch tritt die Schichtung bei verschiedenen Dichten (vgl. Messungen in flüssiger Luft) stets bei demselben Gradienten ein, so daß dieser entscheidend ist. Es ergibt sich demnach, daß der eigentliche stromführende Teil nicht ursächlich mit der Schichtung zusammenhängt, und diese stellt sich so als Überlagerungsprodukt über den eigentlichen Leitungsvorgang dar.

Die störenden Einflüsse sind wohl in erster Linie freie Ladungen. Reiger¹⁾ hat in seinen Versuchen gezeigt, daß Sonden, die stets in ihrer Nachbarschaft freie Ladungen erzeugen, in der positiven ungeschichteten Säule nach der Anode zu Schichten hervorbringen. Durch die Beimengungen eines elektronegativen Gases müßten dann auch freie Ladungen entstehen. Es würden etwa freie Elektronen, die eine gewisse Geschwindigkeit nicht überschritten hätten oder zu dieser verlangsamt worden wären, sofort von dem stark elektronegativen Sauerstoff angelagert und so der Stoßionisation entzogen. Es wäre denkbar, daß hierdurch an gewissen Stellen freie Ladungen, also Konzentrationsänderungen der negativen und positiven Ionen entstehen, und damit die Energie periodisch wechselt. Sie müßte dann in den dunklen Teilen der

1) R. Reiger, Ber. Phys. Ges. 15. p. 423. 1913.

Schichtung unter den Betrag sinken, der für das Leuchten bei der Rekombination nötig ist.

Daß tatsächlich solche geringe Spuren von Sauerstoff so stark wirken können, wie hier gefordert wird, zeigen die schon oben erwähnten Experimente von Chattok und Tyndall¹⁾ über die Beweglichkeit des negativen Ion in reinem und verunreinigtem Wasserstoff.

Dann würde allerdings die Schichtpotentialdifferenz nicht mehr in Beziehung zur Ionisationsspannung des Hauptbestandteils des Gases selbst stehen, in dem die Entladung vor sich geht, wie man bisher angenommen hat, sondern zur Ionisationsspannung seiner Verunreinigungen. Ein Kriterium hierfür wäre in erster Linie das Verhalten der Entladung beim Zusatz von ganz kleinen Mengen anderer stark elektronegativer Gase, die dieselben Erscheinungen aber quantitativ verschieden geben müßten.

Jedenfalls ist wohl zu erwarten, daß analog den Messungen von Gehlhoff¹⁾ auch in ganz reinem Wasserstoff keine Schichtung möglich ist, und diese durch Störungen veranlaßt wird, die Spuren von elektronegativen Gasen in die normal ungeschichtete Entladung hereinbringen. Ein theoretischer Ansatz dürfte aber erst nach eingehenderen Untersuchungen des Einflusses elektronegativer Gase überhaupt möglich sein.

Schluß.

Die wichtigsten Resultate der Arbeit sind:

1. Es wird ein wesentlicher Einfluß von geringen Spuren von Quecksilber auf die Schichtpotentialdifferenz nachgewiesen, der diese bis zu 33 Proz. erniedrigen kann.

2. Die Schichtlänge folgt auch in quecksilberfreiem Wasserstoff dem Goldsteinschen Gesetz $l = c \cdot \frac{r^{(1-m)}}{p^m}$, dessen Konstanten zu $c = 1,9$ und $m = 0,522$ genauer bestimmt werden.

3. Es findet sich in quecksilberfreiem Wasserstoff durch sämtliche Drucke bei genügender Stromstärke eine konstante Schichtpotentialdifferenz von 11,9 bis 12,1 Volt. Dieselbe ist unabhängig vom Rohrradius.

1) Vgl. oben p. 62.

4. Es wird eine neue Schichtung gefunden, die bei größter Reinheit des Gases und Kühlung der Wände auftritt. Sie sieht im Gegensatz zu der gewöhnlichen blauen bei höheren Drucken rot aus. Die Schichten sind auch bei hohen Stromstärken viel weiter. Sie tritt erst bei tieferen Drucken ein.

5. Die Schichtlänge derselben nimmt mit fallendem Druck zunächst von einem hohen Wert ab, um dann wieder zu steigen.

6. Die Schichtpotentialdifferenz wächst von 12 Volt bei tiefem Druck linear bis über 30 Volt bei 1 mm Druck. Bei Kühlung des Entladungsrohres mit flüssiger Luft werden gleiche Kurven erhalten.

7. Es wird nachgewiesen, daß Spuren von Sauerstoff, > 0,05 Proz. die gewöhnlichen blauen Schichten verursachen. Der Einfluß des Prozentgehaltes von Sauerstoff wird untersucht.

8. Der Potentialgradient in der positiven Säule erleidet beim Eintritt der Schichtung keinen Sprung. Es wird eine einfache Beziehung zwischen Potentialgradient und Druck für die geschichtete und ungeschichtete Entladung gefunden $G = C \cdot p^m$, die als einfache Folge bei konstanter Schichtpotentialdifferenz das Goldsteinsche Gesetz $l = \frac{a}{p^m}$ liefert.

9. Es wird die Ansicht ausgesprochen, daß die Schichtung nur ein Überlagerungsvorgang über den eigentlichen stromleitenden Vorgang ist, der verursacht wird durch die Anwesenheit von Spuren elektronegativer Gase, in unserem Falle Sauerstoff, und die Richtung beleuchtet, in der sich die weitere Forschung und Theoriebildung zu erstrecken hat.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. Wiener für das dauernde Interesse an der Arbeit und für die lebenswürdige Überlassung der Institutsmittel, sowie Hrn. Privatdozent Dr. Jaffé und Hrn. Dr. Goldmann für ihre wertvollen Ratschläge und ihre ständige Anteilnahme an der Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. Oktober 1913.)

**23. Über doppelte neutrale Punkte
und die elektromotorischen Kräfte einiger
Thermoelemente zwischen -200° und $+1000^{\circ}$ C.;
von C. Dannecker.**

Für die experimentelle Bestätigung der Realität des Thomsons Effekts war es von großer Wichtigkeit, daß Tait die Existenz mehrerer neutraler Punkte bei einem und demselben Thermoelement nachweisen konnte. Denn denkt man sich die eine Lötstelle auf der Temperatur des einen neutralen Punktes, die andere Lötstelle auf der Temperatur des anderen neutralen Punktes, so wird das Thermoelement eine gewisse e. m. K. (elektromotorische Kraft) aufweisen. Diese e. m. K. kann ihren Sitz nicht in einer der beiden Lötstellen haben; denn bei der Temperatur des neutralen Punktes ist der Peltier-Effekt und damit auch die e. m. K. in der Lötstelle¹⁾ selber gleich Null. Wenn sich daher beide Lötstellen eines Elements auf den Temperaturen neutraler Punkte befinden, kann die auftretende e. m. K. nur eine Folge des Thomsons Effekts sein. Bei dieser Ansicht Thomsons begreift man, wie er bei Überreichung der Keithmedaille an Tait sagen konnte²⁾: „Multiple neutral points is the shortest name I can give in words to the great discovery in Professor Tait's paper“. Wie sich aus der Originalabhandlung³⁾ ergibt, hatte Tait seine Untersuchungen mit Ketten aus Eisen und Legierungen, bestehend aus Platin mit Iridium, Nickel und Kupfer angestellt. Späterhin⁴⁾ wurde auch Kobalt untersucht. Tait erwähnt, daß die Kobalt-Palladiumkurve bei höheren Temperaturen offen-

1) Vgl. übrigens P. Czermak, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik 8. p. 251. 1911.

2) Proc. Roy. Soc. Ed. 8. p. 416. 1874/75.

3) Die ausführlichste Veröffentlichung scheint enthalten zu sein in Nature 8. 1873, Mai und Juni. Eine deutsche Übersetzung findet man: Pogg. Annal. 152. p. 427. 1874.

4) P. G. Tait, Proc. Roy. Soc. Edinb. 9. p. 421. 1876 und p. 127. 1887/88.

bar einem Wendepunkt zustrebe; von mehrfachen neutralen Punkten ist jedoch nicht die Rede.

Die Folgezeit beschäftigte sich mit der Prüfung der Avenariusschen Formel, welche parabolische Abhängigkeit der e. m. K. von der Temperatur ergibt. Damit wären Kurven mit mehrfachen neutralen Punkten nicht möglich gewesen. Aber es zeigte sich bald, daß die Avenariussche Formel für größere Temperaturintervalle keine Geltung zu besitzen schien. Zwar fanden Knott und Mac Gregor¹⁾ bei Untersuchungen bis zur Temperatur der Glühhitze für viele Metallpaare parabolischen Verlauf der e. m. K., aber andere spätere Messungen von Le Chatelier²⁾, Chassigny und Abraham³⁾, Dewar und Fleming⁴⁾, Holborn und Day⁵⁾ zeigten, daß die Formel von Avenarius für kleinere Temperaturintervalle brauchbar ist, über größere Intervalle aber nicht gilt. Das gleiche ergaben die Beobachtungen von De Metz⁶⁾, der die Lage des neutralen Punkts zum Nullpunkt und zum Umkehrpunkt zu bestimmen suchte. Bei einigen Metallpaaren treten sogar ganz deutliche Wendepunkte auf, z. B. bei Nickel-Eisen und Eisen-Kupfer⁷⁾, bei Kobalt-Kupfer⁸⁾, bei Silber-Nickel.⁹⁾ An Versuchen, die Avenariussche Formel durch eine andere zu ersetzen, hat es nicht gefehlt.¹⁰⁾ Sie führten aber zu keinem befriedigenden Ergebnis. Doch scheint man der vorhandenen Literatur nach annehmen zu dürfen, daß der Verlauf der e. m. K. so lange parabolisch ist, als nicht in dem einen der beiden Metalle molekulare Umwandlungen auftreten.

Bei einer Beschäftigung mit der Frage der neutralen Punkte war es nun angezeigt, von vornherein Metalle zu wählen, von denen man wußte, daß sie in Thermoelementen

- 1) C. G. Knott u. Mac Gregor, Trans. Roy. Soc. Edinb. 28. II. p. 321 ff.
- 2) H. Le Chatelier, Compt. rend. 102. p. 819. 1886.
- 3) Chassigny u. M. Abraham, Compt. rend. 112. p. 1198. 1891.
- 4) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. (5) 40. p. 118. Besprechung dieser Resultate durch W. R. Hamilton u. J. D. H. Dickson, Nature 85. p. 193. 1910.
- 5) L. Holborn u. A. Day, Berl. Sitzgsber. 1899. p. 691.
- 6) G. de Metz, Compt. rend. 139. p. 447. 1904.
- 7) E. Ph. Harrison, Phil. Mag. (6) 3. p. 177. 1902.
- 8) H. Pécheux, Compt. rend. 147. p. 532. 1908.
- 9) G. v. Hevesy u. E. Wolff, Phys. Zeitschr. 11. p. 473. 1910.
- 10) S. W. Holman, Phil. Mag. (5) 41. p. 465. 1896.

keinen regelmäßigen Verlauf der e. m. K. zeigten. Es wurden Eisen, Nickel, Kobalt und Legierungen derselben wie auch einige andere Metalle, von denen bei Beginn der Arbeit noch keine Messungen über größere Temperaturintervalle vorlagen, gewählt. Die Aussicht, etwaige Unregelmäßigkeiten im Verlauf der e. m. K. zu finden, wuchs außerdem mit der Größe des Temperaturintervalls; die folgenden Messungen liegen zwischen -200° C. und 1000° C.

Über ein so großes Temperaturgebiet erstreckten sich nur die Messungen von Holborn und Day und von Harrison (l. c.). Ferner reichen von 0° bis etwa 1000° die ebenfalls schon erwähnten Arbeiten von Pécheux und Hevesy u. Wolff (-80° bis $+920^{\circ}$), sowie die von Barrett¹⁾; Barus²⁾ u. a. haben speziell für Meßzwecke Platin und dessen Legierungen untersucht. Mehrfache neutrale Punkte fand nur Barrett bei Eisen-Nickeleisen.

Die Auffindung von Metallkombinationen mit mehrfachen neutralen Punkten scheint mir übrigens auch für andere Untersuchungen ein gewisses Interesse zu haben. Man³⁾ bemüht sich gegenwärtig, die teils auf thermodynamischem, teils auf elektronentheoretischem Wege gefundenen Gleichungen der Thermoelektrizität experimentell zu prüfen. Dabei dürfte die Wahl der Metalle bzw. Metallpaare nicht ganz gleichgültig sein. Hat eine Funktion (Peltiereffekt, Thomseffekt) einen recht charakteristischen Verlauf, so wird sich die Übereinstimmung oder Nichtübereinstimmung der berechneten und beobachteten Resultate auch dann noch mit einiger Sicherheit entscheiden lassen, wenn die beobachteten Werte sich nur schwer oder gar nicht genau bestimmen lassen, wie z. B. beim Thomseffekt. Metallpaare mit doppelten neutralen Punkten werden aber vermutlich auch für sonstige Effekte einen ausgeprägten Verlauf zeigen.

Die folgenden Untersuchungen sind im wesentlichen in den Jahren 1908 und 1909 ausgeführt. 1912 wurden die interessanteren Metallpaare, hergestellt aus anderen Materialien, nochmals untersucht, teils zur Kontrolle der früheren Beobach-

1) W. F. Barrett, Phil. Mag. (5) 49. p. 309. 1900.

2) C. Barus, Phil. Mag. (5) 34. p. 376. 1892.

3) P. Czermak, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik 8. p. 241 ff. 1911.
Ferner J. Koenigsberger u. J. Weiss, Ann. d. Phys. p. 1. 1911.

tungen, teils, weil die neuen Materialien noch zu anderweitigen Untersuchungen (Thomsonseffekt) verwendet werden sollten.

I. Beschreibung der Methoden und Meßeinrichtungen.

Um die Abhängigkeit der thermoelektromotorischen Kraft von der Temperatur bei einem Thermoelement zu ermitteln, müssen sich einerseits beliebige Temperaturunterschiede zwischen den zwei Berührungsstellen der beiden zu untersuchenden Metalle herstellen und genau messen lassen, andererseits ist die auftretende e. m. K. genau zu bestimmen.

Somit sind zunächst zu betrachten:

1. Die Thermoelemente und der von ihnen gebildete Stromkreis.
2. Die Messung der im Stromkreis auftretenden e. m. K.
3. Herstellung der verschiedenen Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Lötstellen.
4. Messung dieser Temperaturdifferenzen.

1. Die Thermoelemente und der von ihnen gebildete Stromkreis.

Das Material der Thermoelemente hatte bei den Untersuchungen vom Jahre 1908/09 Drahtform bzw. (bei Kobalt und Aluminiumbronze) Streifenform. 1912 wurde in Hinsicht auf die schon erwähnten Thomsonseffektmessungen durchweg Streifenform gewählt. Dies war übrigens für die vorliegenden Untersuchungen der e. m. K. kein Vorteil (vgl. unten p. 1524). Die Länge der Blechstreifen betrug ca. 1 m. Die Dicke der Drähte war etwa 1 mm, die der Blechstreifen 0,5 mm. Die Breite der Blechstreifen variierte zwischen 2 und 5 mm. Nickel, Kobalt und Aluminium wurden von der Firma Merck in Darmstadt bezogen, Aluminiumbronze von der Aluminiumindustrie A.-G. Neuhausen und der Nickeleisendraht von der Gesellschaft „Le Ferro-Nickel“ in Lizy sur Oureq. Die übrigen Drähte waren im Physikalischen Institut der K. Technischen Hochschule in Stuttgart vorhanden. Die im Jahr 1912 den Messungen unterworfenen Materialien stammen teils von der Firma Kahlbaum (Nickel- und Kobaltblech), teils aus der Argentanfabrik von Dr. Geitner (Nickelin- und Neusilberblech).

Um die Thermoelemente herzustellen wurden zwei dieser Drähte in der Sauerstoffflamme zusammengeschmolzen, die Lötstelle auf Festigkeit durch Hämmern und Abfeilen geprüft und hernach nochmals auf Rotglut erhitzt. Das Zu-

sammenschmelzen der Blechstreifen 1912 bereitete große Schwierigkeiten (meist trat mit dem Schmelzen auch Oxydation ein), weshalb ich zur Lötung mit reinem Gold überging. Eine Fehlerquelle dürfte damit nicht eingeführt sein, da Inhomogenitäten nicht an der Lötstelle, sondern an den Stellen größten Temperaturgefälles am gefährlichsten sind.¹⁾ Übrigens wird das Material an der Verbindungsstelle auch schon beim Aneinanderschmelzen inhomogen.

Die beiden freien Enden des Elementes bildeten an ihrer Verbindungsstelle (Quecksilberkontakt bzw. Zinnlötung) mit den Leitungsdrähten (Kupfer) die sogenannte zweite Lötstelle.

Da nun die Temperaturdifferenz zwischen heißer und kalter Lötstelle am zweckmäßigsten ebenfalls mit einem Thermoelement bestimmt wird, ergeben sich zwei thermoelektrische Kreise, deren e. m. K. zu messen und zu vergleichen sind.

2. Messung der elektromotorischen Kraft.

Prinzip der Messungen. — Zur Feststellung der e. m. K. des Meßthermoelementes diente ein Voltmeter (vgl. unten bei der Temperaturmessung).

Bei der Messung der zu untersuchenden Thermoelemente

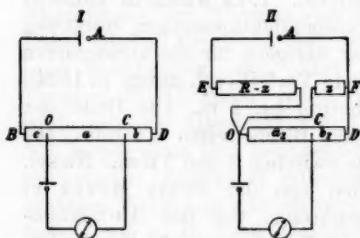


Fig. 1.

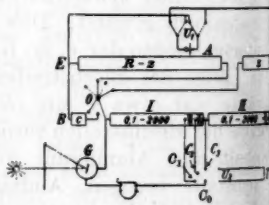


Fig. 2.

mußte die Messung sehr kleiner e. m. K. in Betracht gezogen werden, deshalb ist eine Kompensationsmethode ähnlich derjenigen von Chassigny und Abraham²⁾ bzw. Noll³⁾ gewählt (vgl. Fig. 1 u. 2. In Fig. 2 sind die beiden in Fig. 1 getrennten

1) W. P. White, Phys. Rev. **26**. p. 535. 1908; **31**. p. 135. 1910.

2) Chassigny u. M. Abraham, Ann. de chim. et de phys. (6) **27**. p. 355. 1892.

3) K. Noll, Wied. Ann. **53**. p. 874. 1894.

Anordnungen vereinigt). Als Vergleichsnormale diente ein Westonelement, als Nullinstrument ein Galvanometer nach Déprez-d'Arsonval ($42,5 \Omega$).

3. Herstellung der Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Lötstellen.

Bei Herstellung der Temperaturdifferenzen läßt man am besten eine Lötstelle auf konstanter Temperatur. Bei meiner Anordnung befand sich die sogenannte kalte Lötstelle, wo der Kontakt, wie oben erwähnt, teils durch Quecksilber, teils durch Zinnlot hergestellt war, immer in schmelzendem Eis (vgl. Fig. 3). Über dem Quecksilber befand sich in den

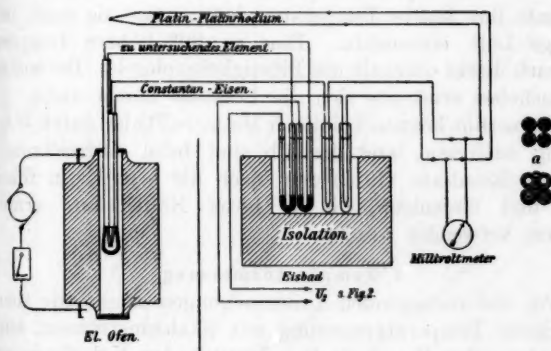


Fig. 3.

U-förmigen Röhren destilliertes Wasser; die Reagenzgläser mit den gelöteten Drahtenden enthielten Paraffinöl.

Zur Heizung wurde ein von Heraeus bezogener elektrischer Ofen benutzt, dessen Heizrohr eine Höhe von 30 cm und einen inneren Durchmesser von 4 cm hatte. Der Heizstrom (110 Volt, bis zu 20 Amp.) wurde mit einem Rheostaten reguliert. In den senkrecht gestellten Ofen wurden die Thermoelemente von oben her 15–18 cm tief eingehängt. Sie steckten in Tonröhrchen von 20–40 cm Länge; aus diesen Röhren ragten innerhalb des Ofens die Drähte mit der Lötstelle etwa 2,5 cm hervor und wurden hier von dem Kopf einer weißen Tonpfeife überdeckt. Den Querschnitt der eingehängten Drähte und Röhren zeigt Figur 3a (der Rohrquerschnitt ist schraffiert, der Draht- bzw. Streifenquerschnitt ist ausgefüllt; die Streifen sind an den

Röhren emporggeführt, da sie ihres großen Querschnittes wegen in den Röhren keinen Platz fanden). Der Ofen wurde unten durch eine Glimmer- bzw. Tonplatte, oben durch Stücke von Asbestpappdeckel verschlossen.

Die tiefen Temperaturen wurden mittels flüssiger Luft hergestellt. Man goß zunächst eine gewisse Menge flüssiger Luft in ein innen versilbertes Dewarsches Gefäß von 33 cm Höhe und 15 cm innerem Durchmesser; das bei der Verdunstung entstehende, schwere kalte Gas trieb die vorhandene warme Luft aus dem Gefäß heraus, wobei sich im Innern eine von unten nach oben langsam steigende Temperatur ausbilden mußte. Dementsprechend erhielt die Lötstelle des Thermoelements ihre tiefste Temperatur dann, wenn sie noch in die flüssige Luft eintauchte. Eine ca. 30° höhere Temperatur fand sich direkt oberhalb des Flüssigkeitsspiegels. Bei weiterem Herausheben erwärmte sich die Lötstelle immer mehr.

Immerhin können bei dieser Methode Fehler durch Wärmeleitung auftreten, und deshalb sind beim Aufzeichnen der neueren Resultate (1912) nur noch die e. m. K. in flüssiger Luft und diejenigen, die in fester Kohlensäure ermittelt wurden, verwendet worden.

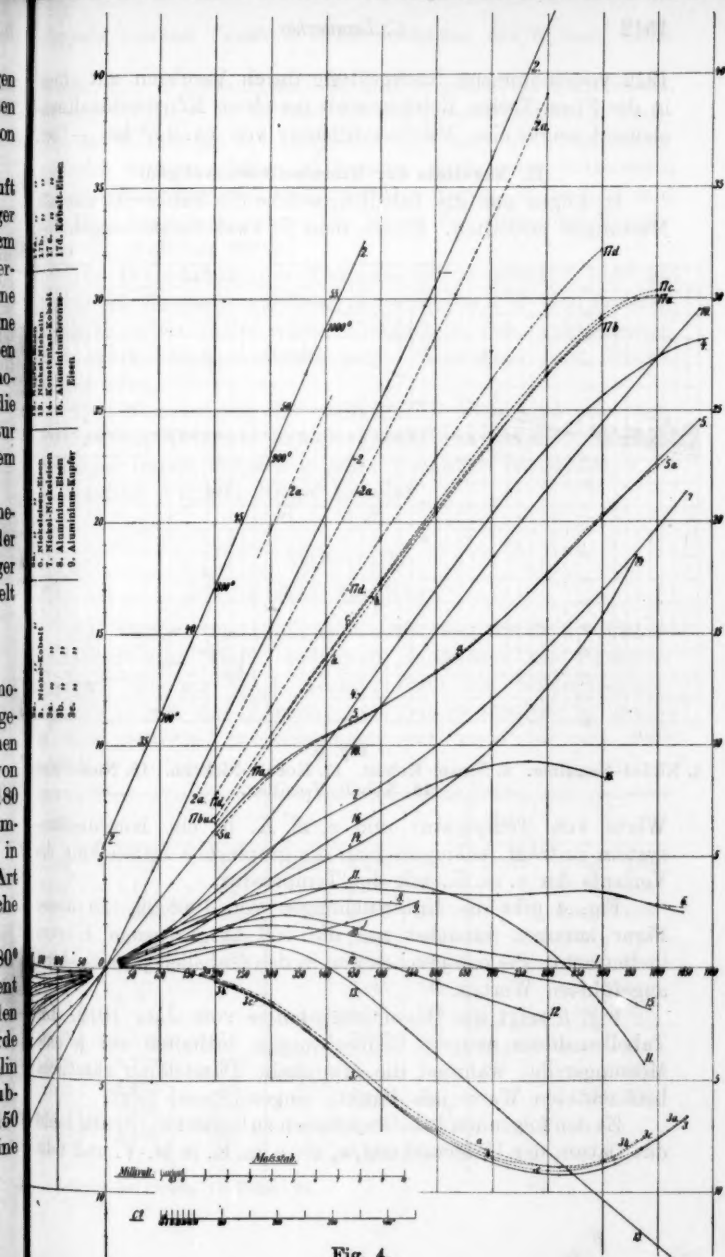
4. Temperaturmessung.

Für die vorliegenden Untersuchungen schien die thermoelektrische Temperaturmessung mit Skaleninstrument am geeignetsten. Im Physikalischen Institut der Kgl. Technischen Hochschule war ein zweckentsprechendes Voltmeter von Siemens & Halske vorhanden. Es trug eine Skala von 180 Teilen zu je 0,1 M.-V. Dazu gehörte ein Platin-Platinrhodiumelement von 0,6 mm Drahtdicke, das mit einem neuen, in der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichten Element gleicher Art zwischen 300 und 1000° verglichen wurde. Solche Vergleiche wurden sowohl 1909 als auch 1912 ausgeführt.

Die Temperaturen unter +300° bis herab auf -180° wurden mit einem selbst hergestellten Konstantan-Eisenelement von 1 mm Drahtdicke ermittelt. Die Vereinigung der beiden Elementdrähte erfolgte ohne Lötmittel, die Eichung wurde 1908 mit den Siedepunkten von Wasser, Anilin, Naphthalin und Benzophenon ausgeführt. Unter 0° wurde der Sublimationspunkt von CO₂ und bei den Temperaturen -150 bis -180° ein geeichtetes Pentanthermometer verwendet. Eine

12.	Nickel-Nickel	11.	17.	Kohalt-Eisen
13.	Nickel-Nickel	12.	18.	Kohalt-Eisen
14.	Konstantan-Kohalt	13.	19.	Kohalt-Eisen
15.	Aluminium-Platin	14.	20.	Kohalt-Eisen
16.	Aluminium-Kupfer	15.	21.	Kohalt-Eisen
17.	Nickel-Nickel	16.	22.	Kohalt-Eisen
18.	Nickel-Nickel	17.	23.	Kohalt-Eisen
19.	Nickel-Nickel	18.	24.	Kohalt-Eisen
20.	Nickel-Nickel	19.	25.	Kohalt-Eisen
21.	Nickel-Nickel	20.	26.	Kohalt-Eisen
22.	Nickel-Nickel	21.	27.	Kohalt-Eisen
23.	Nickel-Nickel	22.	28.	Kohalt-Eisen
24.	Nickel-Nickel	23.	29.	Kohalt-Eisen
25.	Nickel-Nickel	24.	30.	Kohalt-Eisen

elektromotorische Kräfte verschiedener Metallpaare zwischen -200° u. $+1000^{\circ}$ C.



1912 vorgenommene Nachprüfung durch Vergleich mit einem in der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichten Konstantan-Eisen-element zeigte eine Maximaldifferenz von ca. $2,5^{\circ}$ bei -150° .

II. Resultate der Einzeluntersuchungen.

Es folgen nun die Tabellen, welche die Zahlwerte aus den Messungen enthalten. Indem man je zwei zusammengehörige

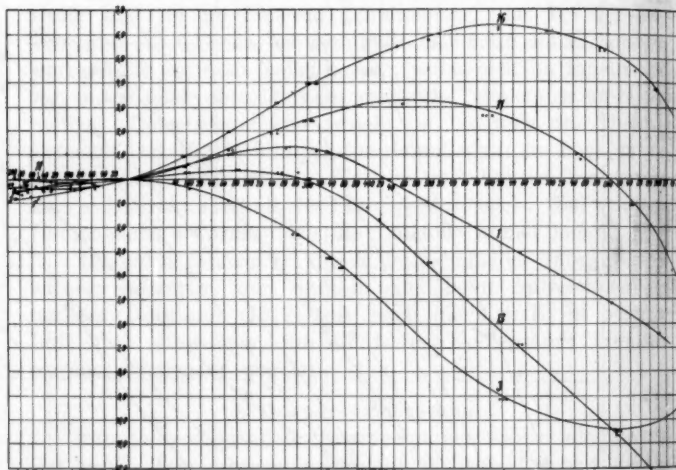


Fig. 5.

1. Nickel-Neusilber. 3. Nickel-Kobalt. 11. Kobalt-Nickelin. 13. Nickel-Nickelin. 16. Kobalt-Neusilber.

Werte von Temperatur und e. m. K. in ein Koordinatensystem einträgt, bekommt man die graphische Darstellung des Verlaufs der e. m. K. mit der Temperatur.

Fig. 4 gibt die Untersuchungen von 1908/09. In dieser Figur kommen zunächst nur die voll ausgezogenen Kurven in Betracht. Sie entsprechen den in den Tabellen jeweils zuerst angeführten Werten.

Fig. 5 zeigt die Messungsergebnisse vom Jahr 1912. Die Tabellen dieser neueren Beobachtungen enthalten nur je eine Messungsreihe, während die graphische Darstellung sämtliche beobachteten Werte (als Punkte eingezeichnet) zeigt.

Zu den folgenden Tabellen ist noch zu bemerken: Spalte 1 gibt das Datum der Untersuchung, e_1 die e. m. K. in M.-V. und t die

Temperatur in Celsiusgrad. d_s und d_t geben die Differenzen, die sich für die e. m. K. bzw. die Temperatur fanden, je nachdem die Messungen bei steigender oder sinkender Temperatur gemacht wurden. Diese Differenzen sind meist Mittelwerte aus Untersuchungen an verschiedenen Tagen. d_s und d_t sind mit Plus bezeichnet, wenn die Werte bei steigender Temperatur die größeren waren.

Die Bezeichnung der Elemente ist so gewählt, daß der Strom bei Zimmertemperatur der einen und 0° der anderen Lötstelle immer in der wärmeren Lötstelle vom erstgenannten zum zweitgenannten Metall geht. Ausnahme nur Nickel-Kobalt 1912.

Die Numerierung ist willkürlich, doch sind die entsprechenden Elemente in den Tafeln und graphischen Darstellungen immer mit den gleichen Nummern bezeichnet, z. B. ist Nummer 3 immer Nickel-Kobalt.

Tabelle 1.

Nickel-Neusilber.

Die Werte vom 19./2. sind nach dem durch die Untersuchungen vom 18./2. bedingten Ausglühen des Elements erhalten, die am 29./1. vorher; nach den Beobachtungen vom 22./1. war das Element neu gelötet worden; es wurde in den späteren Beobachtungen nur noch bis auf 890° erhitzt.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	- 1,279	- 185,4	18./2.	2,274	285	21./1.	1,753	453
24./2.	- 1,117	- 163,4		2,373	327		0,575	680
	- 0,893	- 120,8		2,289	363		0,060	833
	- 0,746	- 98,5		1,846	450		± 0	870
	- 0,405	- 48,8		0,716	679		- 0,103	964
	± 0	0		0,467	748		± 0	1019
				0,187	849		0,060	1029
				0,093	895			
19./2.	+ 0,144	+ 18				22./1.	0,060	852
	+ 0,779	90,7					0	881
	1,402	159	29./1.	0,634	78,2		- 0,120	970
	1,916	222		1,329	156,7			
	2,336	305		1,873	221,9			
				2,264	293,6			

Tabelle 1a.
Nickel-Neusilber (1912).

Dat.	e_1	t	d_1	d_2	Dat.	e_1	t	d_1	d_2
20./5.	-0,813	-188			11./4.	1,105	331	+12	+0,087
	-0,807	-185				-0,034	435	+9	-0,122
	-0,726	-161				-1,530	540	+5	-0,067
	-0,449	-88				-3,093	651	+4	-0,054
	-0,419	-78				-5,201	806	+3	-0,040
	-0,262	-48				-6,425	904	+6	-0,081
20./4.	0,106	18	—	—					
	0,620	101	± 0	—					
	1,010	169	+2	-0,014					
	1,308	271	—	-0,017					
	1,138	332	± 0	—					

Bei dieser Kurve stimmen die an verschiedenen Tagen gemachten Beobachtungen am besten überein, ausgenommen einige Beobachtungen am 2./5. im Intervall 0° bis 300° . Die Unterschiede zwischen den Messungen 1909 und 1912 sind, da wir es ja mit ganz anderen Materialien zu tun haben, bedeutend. Das Neusilber 1912, das die Fabrik als „Extraprima“ bezeichnet, ist offenbar etwas anders zusammengesetzt als das gewöhnliche Neusilber. Die Koordinaten des neutralen Punktes verschieben sich daher von 2,373 M.-V. bei 327° im Jahr 1909 auf 1,308 M.-V. bei 271° im Jahr 1912. Der Umkehrpunkt der e. m. K., der 1909 bei 870° war bzw. gar nicht mehr erreicht wurde, liegt 1912 bei 428° . Trotzdem ist die konkoidenartige Form der Kurve 1 in beiden Fällen zu beobachten.

Tabelle 2.
Konstantan-Eisen.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	-7,275	-190	8./12.	0,846	17,6	10./12.	15,21	296
24./9.	-5,740	-136	u. 9./12.	2,434	48		23,59	464
	-5,495	-129		2,495	50		29,68	580
	-4,070	-91		3,196	64		31,19	607
	-2,873	-64		4,412	88		38,72	741
	-1,797	-38		6,99	188		51,63	963
	-1,224	-26		11,16	218		57,55	1070
	-0,589	-13		15,41	299			

Tabelle 3.

Nickel-Kobalt.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	-0,981	-188	30. u.	0,034	17	1909	-1,667	305
26./9.	-0,652	-137	31./12.	0,063	50	4. u.	-2,816	368
	-0,408	-94		0	99	5./1.	-6,188	526
	-0,278	-69		-0,303	172		-8,565	687
	-0,181	-48		-0,820	235		-9,218	822
	-0,088	-27		-1,670	302		-8,775	922
							-8,083	970
							-6,653	1056

Bei anderen Messungen zwischen 0° und 150° verschob sich der Nullpunkt zwischen den Grenzen 89° und 105° (am 15., 17., 18./12.).

Die Kobaltblechstreifen, die 1908 hier und in allen übrigen Elementen verwendet worden sind, waren ca. 0,5 mm dick und 2 mm breit.

Tabelle 3a.

Nickel-Kobalt (1912).

Auch die hier verwendeten Materialien zeigen gegenüber denen von 1908/09 starke Änderungen. Der erste neutrale Punkt rückt von $+0,063$ bei $+50^\circ$ nach $+0,028$ M.-V. bei -26° ; der zweite von $-9,218$ bei 822° auf $-10,52$ M.-V. bei 813° . Das kleine Gebiet positiver e. m. K., das 1908/09 zwischen 0° und $+100^\circ$ lag, liegt jetzt zwischen 0° und ca. -60° .

Dat.	e_1	t	d_1	d_2	Dat.	e_1	t	d_1	d_2
19./5.	-0,501	-190			18./4.	-0,892	168	+ 1	-0,010
	-0,486	-187				-1,699	240	+ 1	-0,016
	-0,288	-152				-2,310	282	+ 2	-0,036
	-0,144	-117				-3,270	335	—	—
	-0,055	-88			18./7.	-2,311	284	- 2	+0,036
	-0,046	-78				-6,203	467	-14	+0,319
	0,0	-59				-9,143	629	-18	+0,234
	+0,028	-26				-10,52	813	-10	+0,106
						-9,520	962	+ 3	+0,043
18./4.	-0,034	19	—	—					
	-0,399	103	+1	-0,006					

Tabelle 4.

Kobalt-Nickeleisen.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	-0,775	-186	30./12.	± 0	± 0	1909	7,037	308
26./9.	-0,809	-135		0,179	14	5./11.	11,15	432
	-0,773	-113		0,267	20		15,16	546
	-0,718	-96		0,970	67		21,36	734
	-0,590	-69		2,486	144		24,39	844
	-0,438	-47		4,915	235		27,42	1004
	-0,264	-27		7,015	303		28,15	1077

Andere Untersuchungen am 19. und 21./12. geben zwischen 100° und 300° um ca. 6° kleinere Resultate (für gleiche e. m. K.), als am 30./12.

Der Nickeleisendraht hatte nach Angabe der Fabrik etwa 25 Proz. Nickel.

Tabelle 5.

Nickel-Eisen.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	-4,710	-190	21./12.	1,679	54	1909	16,81	766
26./9.	-3,757	-145	und	3,826	122	7./1.	19,85	888
	-3,160	-116	22./12.	6,120	195		24,54	1078
	-2,662	-95		9,160	314			
	-2,011	-70				4./2.	-4,74	-188
	-1,157	-39	1909	9,140	314		-4,615	-179
± 0	± 0		7./1.	11,36	471		-3,989	-149
				13,48	612		-2,658	-92
							-1,880	-63

Man vergleiche hier Größe und Form der Kurve mit der Figur von Harrison l. c.

Tabelle 6.

Nickeleisen-Eisen.

Vgl. hier Barrett l. c.

Nickeleisen-Eisen wurde untersucht

von -200° bis 0° am 24./9. 08.

von 0° bis 300° am 23., 29./12. 08 und 9./1. 09.

von 300° bis 1000° am 8./12. 13./1. 09.

Die Aufzeichnung zeigt, daß die Kurve zwischen 400° und 1000° ziemlich parallel mit der Temperaturachse verläuft.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	-2,914	-184		3,273	317		1,881	121
24./9.	-2,355	-146					2,700	194
	-1,792	-108	1909	3,425	314		3,43	293
	-1,270	-75	8./1.	3,600	438			
	-0,965	-58		3,395	594	1909	3,274	319
	-0,733	-44		3,272	711	12./1.	3,44	421
	-0,634	-38		3,320	769		3,214	593
	± 0	± 0		3,425	879		3,120	692
				3,183	942		3,214	778
1909	1,09	71		2,478	1047		3,334	866
9./1.	1,88	133	1908	0,202	13		3,214	928
	2,698	214	29./12.	1,092	66		2,727	1022

Großen Temperaturdifferenzen entsprechen also hier nur kleine Unterschiede der e. m. K. Wenn man die drei neutralen Punkte am 8./1. und 12./1. vergleicht, so ergibt sich für den 12./1. eine Verschiebung gegenüber dem 8./1. um:

+0,16 M.-V. und 17° +0,15 M.-V. und 19° +0,09 M.-V. und 13°.

Die am 8./1. und 12./1. angegebenen Zahlen gelten nur für das Erhitzen. Beim Abkühlen traten für gleiche e. m. K. Differenzen in der Temperatur auf, die am 12./1. in den hohen Lagen (Umwandlungsprodukt des Eisens) etwa 50° ausmachten, aber auch bei 300° am 23. und 29./1. noch etwa 20° betrugen.

In den folgenden Untersuchungen (von Nr. 8 ab) vom Jahre 1908/09 wurde die Temperatur beim Messen zuerst von 1000° erniedrigt und dann von 300 bis 1000° gesteigert. Dann erst wurden die Beobachtungen von 0 bis 300° gemacht. Die Resultate an der Anschlußstelle der beiden Meßelemente bei 300° wurden dadurch gleichmäßiger.

Tabelle 7.
Nickel-Nickeleisen.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-1,757	-189	1908	0,280	18		10,425	625
26./2.	-1,71	-179	24./12.	1,700	107		13,78	775
	-1,617	-157		3,704	212		17,72	928
	-1,073	-87		5,648	315		21,36	1050
	-0,590	-43						
	± 0	± 0	1909	5,648	311	1908	-1,742	-187
			7./1.	7,923	482	26./9.	-1,526	-148

Die Differenzen zwischen den Untersuchungen am 26./9. 08 und am 26./2. 09 betragen bei $-148^{\circ} 2,5^{\circ}$ bzw. $0,019$ M.-V.

Eine Kontrollmessung mit demselben Element ergab im Jahr 1912 am 28./7.:

12,56 M.-V. bei 721°

17,66 M.-V. „ 927°

Berechnet man aus obenstehender Tabelle die Werte für 721° und 927° , so erhält man:

12,57 M.-V. bei 721°

17,69 M.-V. „ 927°

Die Differenzen betragen also $0,01$ bzw. $0,03$ M.-V.

Tabelle 8.

Aluminium-Eisen.

Aluminium-Eisen und Aluminium-Kupfer wurden unter Null zweimal untersucht, weil sich das erstemal, wo die Verbindung an der kalten Lötstelle durch Quecksilber hergestellt war, das Aluminium amalgamiert und oxydiert hatte. Die e. m. K. war gegen den Schluß der Messungen kleiner geworden für gleiche Temperaturen [vgl. ¹ und ² in der Tabelle]. ² wurde etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden später beobachtet als ¹.

Sonst ist zwischen den Werten am 26./2. 09 und am 28./9. 08 bei -78° z. B. eine Differenz von $0,9^{\circ}$ bzw. $0,013$ M.-V.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-1,648	-135,4		2,151	184	1908	-2,658	-184
26./2.	-0,995	-78		2,514	236	28./9.	-1,616	-131
	-0,560	-45		2,764	285		-1,204	-94 ¹
	± 0	± 0					-1,069	-94 ²
14./1.	0,495	34	14./1.	2,802	294		-0,919	-74
	1,091	82		2,975	410		-0,693	-56
	1,637	130		2,847	535		-0,622	-55

Tabelle 9.

Aluminium-Kupfer.

Vgl. Bemerkungen zu Nr. 8. Ferner Pécheux¹⁾.

Bildet man aus den obigen Werten den Wert für de_1/dt , so bekommt man

3,51 Mikrovolt für 10°

7,09 Mikrovolt für 503° .

1) H. Pécheux, Compt. rend. 148. p. 627. 1909.

Beide Werte liegen innerhalb der nach Pécheux berechneten Werte.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-0,607	-189		0,605	164	1908	-0,585	-184
25./2.	-0,389	-160		0,968	244	28./9.	-0,318	-135
	-0,327	-134		1,270	303		-0,234	-94,5 ¹⁾
	-0,187	-73					-0,215	-94 ²⁾
	± 0	± 0	19./1.	1,270	303		-0,179	-73
				2,049	438		-0,139	-56
				2,964	567			
15./1.	0,068	19						
	0,303	88						

Tabelle 10.
Konstantan-Nickel.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-1,305	-183	28./1.	0,290	20		14,51	582
24./2.	-1,213	-151		1,720	119		18,48	702
	-0,902	-102		3,380	213		23,86	882
	-0,622	-66		5,280	298		28,10	1031
	-0,342	-42					29,45	1080
	± 0	± 0	22./1. u.	5,287	303			
			23./1.	9,514	435			

Dieses Element zeigt, wie alle mit Konstanten zusammengesetzten Elemente, verhältnismäßig große e. m. K.

Tabelle 11.
Kobalt-Nickelin.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	+0,122	-189		-0,094	-40		3,960	491
25./2.	+0,078	-173					3,686	576
	± 0	-148	26./1.	0,084	18		2,643	690
	-0,078	-116		0,966	138		+1,208	780
	-0,109	-97		1,722	210		± 0	838
	-0,124	-70		2,717	298		-1,511	894
	-0,109	-50					-4,234	975
			23./1. u.	2,718	303			
			24.1.	3,686	418			

Tabelle 11a.
Kobalt-Nickelin (1912).

Dat.	e_1	t	d_1	d_2	Dat.	e_1	t	d_1	d_2
20./5.	+0,135	-188				1,187	169	+1,5	-0,014
	+0,076	-179				1,882	240	+0,5	-0,005
	± 0	-157				2,407	293	± 0	± 0
	-0,080	-127			6./5.	2,408	309	-26	+0,240
	-0,140	-93				3,115	458	—	+0,550
	-0,092	-78				2,612	591	+62	+0,484
	-0,178	-57				+0,763	752	+9	+0,160
	$\pm 0,0$	± 0				-1,102	843	+1	-0,023
8./5.	0,534	94	—	—		-3,816	939	+0,5	-0,014

Bei diesem Element zeigten sich die Resultate an verschiedenen Tagen sehr wenig konstant; auch sind, wie man aus vorstehender Tabelle sieht, die Werte bei steigender und sinkender Temperatur sehr verschieden. Ähnliche Verhältnisse bei Kobalt-Neusilber. Pécheux¹⁾ sagt von solchen aus neusilberartigen Legierungen gebildeten Thermoelementen, sie seien weniger konstant als die mit reinen Nickel-Kupferlegierungen gebildeten Elemente.

Zusammenstellung der neutralen Punkte und der Umkehrpunkte 1909 und 1912.

Neutrale Punkte:

1909:	- 0,124 M.-V.	- 70°;	+ 3,96 M.-V.	491°;
1912:	ca. - 0,100 M.-V.	- 79°;	+ 3,115 M.-V.	458°.

Umkehrpunkte:

1909:	- 148°;	$\pm 0^\circ$;	+ 838°;
1912:	- 157°;	$\pm 0^\circ$;	+ 795°.

Diese Differenzen sind selbstverständlich nicht zu beanstanden, da es sich ja im Jahre 1909 und 1912 um ganz andere Materialien handelt.

1) H. Pécheux, Le pyromètre thermoél. Paris, Gautier-Villars.

Tabelle 12.

Kupfer-Eisen (Drahtdicke 0,7 mm).

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	-2,140	-190		0,751	76		0,661	448
28./9.	-1,290	-130		1,322	163		± 0	527,5
	-1,000	-99		1,442	197		-0,661	603
	-0,664	-64		1,510	247		-1,232	671
	-0,394	-37		1,442	297		-1,802	750
							-2,223	826
1909	± 0	± 0	9./2.	1,442	298			
10. u.	0,208	19		1,262	362			
11./2.								

Man vergleiche zu Form und Werten dieser Kurve Harrison l. c. Er gibt den neutralen Punkt an für 262°, den Inversionspunkt für 536°.

Tabelle 12a.

Kupfer-Eisen (Drahtdicke 1,5 mm).

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	± 0	± 0		1,500	253		-0,632	589
6./2.	0,223	21		1,447	295		-1,234	679
	0,783	85	4./2.	1,447	294,5		-1,807	752
	1,325	171	u. 5./2.	0,602	455		-2,224	829
	1,447	218		± 0	527			

Die beiden neutralen Punkte in Nr. 12 und 12a sind um 6°, die Umkehrpunkte um 0,5° verschieden.¹⁾

Tabelle 13.

Nickel-Nickelin.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-1,089	-186		0,450	83		± 0	406
24./1.	-0,917	-161		0,680	115		-2,700	546
	-0,840	-148		0,929	181		-6,285	711
	-0,537	-90		1,082	253		-9,145	843
	-0,249	-34		0,974	307		-11,70	966
							-12,90	1024
12./2.	+0,100	+20°	11./2.	1,050	292			

1) Vgl. zu Kupfer-Eisen: H. Pécheux, Propriétés électriques des métaux, Compt. rend. 149. p. 1062. 1909.

Tabelle 13a.
Nickel-Nickelin (1912).

Dat.	e_1	t	d_1	d_2	Dat.	e_1	t	d_1	d_2
21./5.	-0,543	-186			29./4.	0,395	182	-1	-0,025
	-0,576	-182				0,280	251	-5	-0,023
	-0,516	-166				-0,017	300	-1	-0,012
	-0,389	-125			24./4.	-0,017	303	+6	-0,070
	-0,305	-94				-1,698	419	+8	-0,180
	-0,195	-78				-3,481	499	+7	-0,157
	-0,229	-53				-6,876	648	+3	-0,067
	± 0	± 0				-10,442	811	0	0
29./4.	0,280	97	+6	-0,012		-13,838	973	+5	-0,112

Von 1,082 M.-V. bei 253° im Jahre 1909 verschiebt sich der neutrale Punkt auf 0,395 M.-V. bei 182° im Jahre 1912. Der Umkehrpunkt verschiebt sich von ca. 400° auf 300°. Also wiederum die Wirkung der Materialverschiedenheit.

Tabelle 14.
Konstantan-Kobalt.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-2,248	-187	13./2.	0,472	32	12./2.	3,665	298
24./2.	-2,095	-166		1,188	86	u. 13./2.	5,165	428
	-1,866	-137		2,188	168		6,878	545
	-1,618	-117		2,970	237		9,859	699
	-1,089	-80		3,377	276		11,74	773
	-0,591	-48		3,658	302		15,02	879
							18,48	962

Tabelle 15.
Aluminiumbronze-Eisen (5 Proz. Aluminium).

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-2,192	-188		1,920	292	—	-1,871	987
26./2.	-1,803	-155	16./2.	1,902	330	1908	-2,254	-189
	-1,534	-132		1,809	368	25./9.	-1,537	-136
	-0,715	-61		0,998	527,5		-1,118	-96
16./2.	+0,275	23,5		± 0	691,5		-0,905	-78
	1,185	115		-0,998	900		-0,741	-64
	1,606	177		-1,621	961		-0,407	-35

Das Element am 25./9. 08 und am 26./2. 09 war das gleiche, die Differenz beträgt bei $-60^{\circ} 1,5^{\circ}$ bzw. 0,017 M.-V.

Tabelle 15a.
Aluminiumbronze-Eisen.
(10 Proz. Aluminium)

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-2,239	-187	15./2.	0,260	22,2		1,889	358
26./2.	-2,087	-174		1,187	114		1,779	394
	-1,586	-134		1,670	183		1,218	501
	-1,461	-121		1,967	291		0	694
	-0,684	-59	14. u. 15./2.	1,962	300		-0,686	843
							-0,936	875

Beide Elemente 15 und 15a enthielten die Aluminiumbronze in Streifen von 1 mm Dicke. Die Breite betrug bei Nr. 15 3 mm, bei Nr. 15a 4 mm.

15 und 15a zeigen unter sich keine großen Abweichungen, wohl aber eine Abweichungen von Kupfer-Eisen, mit dem sie jedoch der Form nach große Übereinstimmung zeigen. Darüber, daß die Kurven von prozentuell stark verschiedenen Legierungen näher beisammen liegen können, als die von wenig verschiedenen vgl. Reichard.¹⁾ Ferner über Cuproaluminiumlegierungen Pécheux.²⁾

Tabelle 16.
Kobalt-Neusilber.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-0,408	-183		0,655	75	17./2.	3,741	286
24./2.	-0,446	-118		2,026	179		3,991	300
	-0,374	-65		3,118	246		6,224	440
	-0,296	-45		3,741	282		8,417	609
				3,991	296		9,272	769
17./2.	0	0					8,558	902
	0,179	26,3						

Für 0° bis -200° sind zwei Beobachtungsreihen vorhanden. Die Kulminationen differieren um $0,6^{\circ}$, die Maxima der e. m. K. um 0,02 M.-V.

1) G. Reichard, Ann. d. Phys. 6. p. 850. 1901.

2) H. Pécheux, Compt. rend. 148. p. 1041. 1909.

Tabelle 16a.

Kobalt-Neusilber (1912).

Dat.	e_i	t	d_i	d_e	Dat.	e_i	t	d_i	d_e
20./5.	-0,349	-187				3,160	251	+1	-0,013
	-0,499	-127				3,949	303	+1,5	-0,018
	-0,351	-78			19./4.	3,949	313	-14	+0,183
	-0,389	-54				5,478	450	-48	+0,408
19./4.	+0,934	94	+1	-0,014		6,260	617	—	+0,255
	1,954	171	+2	-0,029		5,393	787	+14	+0,150
						3,652	898	—	—

Die angegebenen Differenzen d_e und d_i sind hier keine Mittelwerte aus verschiedenen Messungen, sondern beziehen sich nur auf die Beobachtungen, welche die Tabelle enthält. Im übrigen vergleiche die Bemerkung zu Nr. 11a.

Neutrale Punkte:

1909: - 0,446 M.-V. - 118°; 9,272 M.-V. 769°
 1912: ca. - 0,499 M.-V. - 127°; 6,260 M.-V. 617°.

III. Diskussion der erhaltenen Werte.

Betrachten wir zunächst die Differenzen, die sich für die Untersuchungen bei steigender und fallender Temperatur ergeben. Unzweifelhaft findet sich in ihnen eine gewisse Gesetzmäßigkeit. Wo nämlich die Differenzen etwas größere Werte erreichen, stimmt die Richtung der Abweichungen 1908 und 1912 überein, nur sind die auftretenden Differenzen 1908/09 durchweg kleiner. Dies ist wohl auf die Materialien zurückzuführen (die Blechstreifen 1912 hatten größere Lötstellen, auch waren sie, wie aus den Querschnitten Fig. 3a hervorgeht, thermisch nicht so gut zu isolieren wie die Drähte). Auch bei den Resultaten der verschiedenen Beobachtungen 1912 zeigen die Differenzen, was Größe und Richtung betrifft, im allgemeinen ziemlich Übereinstimmung.

Übrigens zeigen sich bezüglich der besprochenen Differenzen auch Ähnlichkeiten der verschiedenen Thermolemente untereinander; z. B. liegen die Maximaldifferenzen bei Nickel-Nickelin und Nickel-Neusilber oberhalb 400° und haben eine Größe von 0,2 bzw. 0,1 M.-V.; Nickel-Kobalt, Kobalt-Nickelin und Kobalt-Neusilber haben die Maximalunterschiede oberhalb 500°, wobei die Größe für Kobalt-Nickelin und Kobalt-

Neusilber zirka 0,5 bzw. 0,4 M.-V., für Nickel-Kobalt 0,3 M.-V. ist. Ferner ist für sämtliche 1912 untersuchten Elemente, außer Nickel-Kobalt, der bei sinkender Temperatur erhaltene Wert der e. m. K. (bezogen auf den positiven Bereich der e. m. K.) der kleinere. Wenn man statt der Nickel-Kobaltkurve das Spiegelbild zur Temperaturachse, d. h. die Kurve Kobalt-Nickel zeichnet, gilt das eben Gesagte auch für diese Linie.

Bei der Frage nach dem Ursprung dieser Differenzen wird man zunächst an die Trägheit der Lötstellen des Maßelementes und des zu untersuchenden Elementes denken. Das Vorzeichen der Abweichungen würde dann aber nur für die meisten Werte zwischen 0 und 300° und für die ganz hohen Temperaturen (ca. 900°) gelten, zwischen 300 und 600° aber nicht überall stimmen.

Eine weitere Fehlerquelle wäre die Wärmeleitung. Abgesehen von den Metallpaaren, die Aluminium und Kupfer enthalten, dürfte aber dieser Fehler nach den Tabellen von Meissner¹⁾ nicht in Betracht kommen, da wir es ja durchweg mit schlechten Wärmeleitern zu tun haben, und da auch die Querschnitte der benützten Materialien klein sind.

Ebensowenig können diese Differenzen auf Inhomogenität beruhen, sie müßten dann viel unregelmäßiger sein.

Somit bleibt als weitere Erklärungsmöglichkeit nur noch die Annahme einer Hysteresis, die von Harrison l. c. und Belloc²⁾ gemacht wird. Beide nehmen an, daß beim Umwandlungspunkt eines der beiden Metalle (d. h. bei der Temperatur, bei welcher in dem einen der beiden Metalle molekulare Umlagerungen stattfinden) eine Verzögerung in der Erreichung des Endzustandes eintrete, die eben bei einer gewöhnlichen Untersuchung als Hysteresis in die Erscheinung tritt. Zu solchen Annahmen dürfte stimmen, daß gerade für die Kobalt enthaltenden Elemente die Maximaldifferenz der e. m. K. oberhalb 500° liegt, abgesehen von Kobalt-Nickeleisen. Ist bei einem Thermoelement Eisen eines der beiden Metalle, so liegen die größten Differenzen in der Nähe von 900°. Da nun für Kobalt ein Umwandlungspunkt bei 550° besteht (Pécheux³⁾) und für Eisen

1) F. Meissner, Wiener Berichte 115. (IIa) p. 847. 1906.

2) G. Belloc, Ann. de chim. et de Phys. (7) 30. p. 42. 1903.

3) H. Pécheux, Le pyromètre thermoélectrique p. 160.

ein solcher bei 800° , so läßt sich eine solche Verzögerung in der Umwandlung wohl nicht in Abrede stellen. Andererseits jedoch sind die Abweichungen zu groß, als daß man sie allein der Hysteresis zuschreiben könnte.

Ein Teil der Differenzen muß wohl auf Trägheit bei der Erwärmung bzw. Abkühlung, ein Teil auf die eben erwähnte Verzögerung am Umwandlungspunkt und ein dritter auch nicht unbedeutender Teil auf bleibende Strukturänderungen in den hohen Temperaturen zurückgeführt werden. Das letztere ist schon deshalb wahrscheinlich, weil die Differenzen kleiner ausfielen, wenn man zuerst von 1000 auf 300° ging und dann erst von 300 auf 1000° , als wenn die Untersuchungen in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen wurden.

Messungsdifferenzen zeigen sich auch bei den mit gleichen Kombinationen an verschiedenen Beobachtungstagen erhaltenen Werten. Sie sind für die im Jahre 1908/09 untersuchten Materialien aus den Tafeln, für die vom Jahre 1912 aus der graphischen Darstellung zu entnehmen. Nach dieser graphischen Darstellung betragen die Temperaturdifferenzen bis zu 20° , die Differenzen der e. m. K. überschreiten $0,25$ M.-V. nur bei Kobalt-Neusilber in der Nähe von 300° . Diese Differenzen lassen sich am leichtesten durch Inhomogenitäten des Versuchsmaterials, die sicherlich vorlagen, sowie durch Strukturänderungen beim Erhitzen usw. erklären.

Weitere Schlüsse auf die Größe der auftretenden Fehler kann man noch ziehen, indem man die verschiedenen Thermoelemente untereinander vergleicht, ein Vergleich, der freilich im allgemeinen nicht gemacht wird und bei Untersuchung nur eines Metallpaares auch nicht gemacht werden kann. Diese Prüfung läßt sich auf zwei Arten durchführen.

Der erste Weg ist folgender: Man zeichnet die Kurven genau durch die beobachteten Punkte und setzt entsprechende Ordinate zusammen. Die so entstehende neue Kurve müßte, wenn alle Beobachtungen fehlerlos wären, mit der direkt beobachteten zusammenfallen. Dies wurde für einige der Messungen vom Jahre 1908/09 ausgeführt (die konstruierten Kurven sind in Fig. 4 gestrichelt).

Es konnte konstruiert werden:

$$2a. \text{Konstantan-Eisen} = \text{Konstantan-Nickel} + \text{Nickel-Eisen}.$$

Die große Verschiedenheit von 2 und 2a ist bedingt durch die Verschiedenheit des Konstantans in Konstantan-Nickel und Konstantan-Eisen.

5a. Nickel-Eisen = Nickel-Nickeisen + Nickeisen-Eisen.

Die Maximaldifferenz zwischen 5 und 5a beträgt 0,2 M.-V. in der Gegend von 200°, unter 0° ist sie etwa 0,1 M.-V.

3a. Nickel-Kobalt = Nickel-Nickeisen — Kobalt-Nickeisen.

3b. Nickel-Kobalt = — Konstantan-Nickel + Konstantan-Kobalt.

3c. Nickel-Kobalt = Nickel-Nickelin — Kobalt-Nickelin.

3d. Nickel-Kobalt = Nickel-Neusilber — Kobalt-Neusilber.

Zwischen diesen Kurven betragen die Maximaldifferenzen 0,5 M.-V. bei 700°. Unter 0° ist die Differenz ebenso groß, aber die Werte der untersuchten Kurve liegen zwischen den Werten der konstruierten Kurven. Diese Übereinstimmung unter 0° muß als schlecht bezeichnet werden, wenn man sie mit den sonst unter 0° auftretenden Differenzen vergleicht. (Unter 0° sind in Fig. 4 keine konstruierten Kurven eingezeichnet, da dort schon die beobachteten sehr eng liegen. 3d fällt meist mit 3b oder 3c zusammen und fehlt deshalb in der Darstellung.)

12a. Kupfer-Eisen = — Aluminium-Kupfer + Aluminium-Eisen.

Maximaldifferenz 0,2 M.-V. bei 570°. Übereinstimmung unter 0° gut.

Die Kobalt-Eisenkurve ist unter 0° beobachtet, über 0° konstruiert.

17a. Kobalt-Eisen = Kobalt-Nickeisen + Nickeisen-Eisen.

17b. Kobalt-Eisen = — Konstantan-Kobalt + Konstantan-Nickel + Nickel-Eisen.

17c. Kobalt-Eisen = — Nickel-Kobalt + Nickel-Eisen.

17d. Kobalt-Eisen = — Konstantan-Kobalt + Konstantan-Eisen.

Die Maximaldifferenz beträgt unter Nichtberücksichtigung von 17d, wo anderes Konstantan verwendet worden war, 0,4 M.-V. bei 1000°. Unter 0° ist die Maximaldifferenz mit Einschluß der untersuchten Kurve 0,1 M.-V.

Für die zweite Art der Prüfung der Resultate durch gegenseitige Kontrolle zeichnet man die Kurven derart, daß bei der Konstruktion einer Kurve aus zwei entsprechenden anderen keine Differenzen auftreten. Dann werden aber im allgemeinen die wirklich beobachteten Punkte nicht auf den zugehörigen Kurven liegen (es müßte denn sein, daß die Werte fehlerfrei wären). Dies ist für die Resultate vom Jahre 1912 ausgeführt (Fig. 5).

Wie die Kurven zu zeichnen sind, läßt sich mittels der vier Gleichungen:

$$\begin{aligned}\text{Nickel-Kobalt} + \text{Kobalt-Nickelin} &= \text{Nickel-Nickelin}, \\ \text{Nickel-Kobalt} + \text{Kobalt-Neusilber} &= \text{Nickel-Neusilber}, \\ \text{Nickel-Nickelin} + \text{Nickelin-Neusilber} &= \text{Nickel-Neusilber}, \\ \text{Kobalt-Nickelin} + \text{Nickelin-Neusilber} &= \text{Kobalt-Neusilber}\end{aligned}$$

und der beobachteten Werte leicht finden. Mir lagen nur für fünf von den sechs Kombinationen der benutzten vier Metalle direkte Beobachtungswerte vor (diese Art der Darstellung war nicht von Anfang an beabsichtigt, sonst wäre die sechste Kombination auch direkt untersucht worden). Wären auch für Nickelin-Neusilber Beobachtungsergebnisse vorhanden gewesen, dann hätten sich die berechneten Kurven möglicherweise noch ein klein wenig verschoben.

Betrachtet man den Betrag, um den die so gezeichneten Kurven von den beobachteten Punkten abweichen, so wird eine Abweichung von 0,2 M.-V. gegenüber den beobachteten mittleren Werten kaum überschritten.

Über diese Abweichungen der beobachteten und berechneten Werte, die ebenfalls ziemliche Gesetzmäßigkeit zeigen, ist es schwer, bestimmte Vermutungen auszusprechen. Man könnte an den Einfluß der Oxydation der Materialien denken.

Es kann nach alledem bei den untersuchten Werten von großer absoluter Genauigkeit nicht gesprochen werden, insbesondere, wenn man die Arbeiten von Chassigny und Abraham, Belloc und Harrison vergleicht. Doch erstreckten sich ihre Untersuchungen nicht auf eine so große Zahl von Metallpaaren und, abgesehen von Harrison, auch nicht auf so weite Temperaturintervalle. Wie bekannt ist und wie auch aus den Unterschieden meiner Messungen 1908/09 und 1912 hervorgeht, üben Reinheit und Homogenität der Materialien großen Einfluß auf die e. m. K. aus und deshalb hätte eine größere Genauigkeit in den Resultaten, die sich nur durch umständliche Vorbehandlung der Metalle, wie durch Untersuchung unter Luftabschluß usw. hätte erreichen lassen, keinen besonders großen Wert.

Überblickt man die Kurven in ihrer Gesamtheit, so bemerkt man, daß der Verlauf der e. m. K. verschiedener Metallpaare gewisse Übereinstimmung zeigt. Es lassen sich drei Gruppen bilden, die besondere Ähnlichkeit zeigen. Damit diese Ähnlichkeit deutlich wird, muß man sich teilweise statt der gezeich-

Dopp

neten
achse
p. 151
des I
Spieg

a)
b)

a)
b)
c)

A
schwer
haben
Nickel
der Na
G
und 80
trale I

1.
Nickel
2.
der un
Neusill
Konsta
Kobalt
im Int
3.
Eisen-
(Harr
läßt sic
bilden)
4.
Gruppe
den Ma

Annal

neten Kurven deren Spiegelbilder bezüglich der Temperaturachse vorstellen. Dies drückt sich in der Bezeichnung (vgl. p. 1518) dadurch aus, daß die Reihenfolge der beiden Metalle des Elements vertauscht ist (z. B. Konstantan-Nickel, das Spiegelbild ist Nickel-Konstantan). Die drei Gruppen sind:

I.

- a) Kobalt-Nickel (3), Kobalt-Nickelin (11), Kobalt-Neusilber (16).
- b) Kobalt-Nickeisen (4), Kobalt-Eisen (17).

II.

- a) Nickel-Konstantan (10), Nickel-Nickelin (13), Nickel-Neusilber (1).
- b) Kupfer-Eisen (12).
- c) Aluminiumbronze-Eisen (15), Aluminium-Eisen (8).

III.

- Nickeisen-Eisen (6), Nickel-Eisen (7), Konstantan-Eisen (2).
- Nickel-Nickeisen (5).

Aluminium-Kupfer (9), und Konstantan-Kobalt (14) sind schwer unterzubringen. Die Kurven der Gruppe I und II haben *einen* Wendepunkt in der Gegend von 400 bis 600° (nur Nickel-Neusilber besitzt noch einen weiteren Wendepunkt in der Nähe von 0°).

Gruppe III besitzt drei Wendepunkte bei ca. 0°, bei 400° und 800°. (Wendepunkte im mathematischen Sinn, nicht neutrale Punkte.)

Kurse Zusammenfassung der Resultate.

1. Auffindung doppelter neutraler Punkte bei Kobalt-Nickel, Kobalt-Neusilber und Kobalt-Nickelin (Nr. 3, 16, 11).
2. Die näherungsweise Festlegung des Verlaufs der e. m. K. der unter 1. erwähnten Thermoelemente, sowie von Nickel-Neusilber (1), Kobalt-Nickeisen (4), Nickel-Nickeisen (7), Konstantan-Nickel (10), Nickel-Nickelin (13), Konstantan-Kobalt (14), Aluminiumbronze-Eisen (15) und Kobalt-Eisen (17) im Intervall — 200° bis 1000°.
3. Bestätigung des auffälligen Verlaufs der e. m. K. von Eisen-Nickeisen (6) (Barett l. c.), von Nickel-Eisen (5) (Harrison) und von Kupfer-Kobalt (Pécheux, diese Kurve läßt sich aus den von mir untersuchten durch Konstruktion bilden).
4. Einteilung der gefundenen Kurven in bestimmte Gruppen, die den Zusammenhang zwischen der e. m. K. und den Materialien der Thermoelemente leicht erkennen lassen.

Zum Schluß möge es mir gestattet sein, Hrn. Professor Dr. von Koch, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung die Arbeit gemacht wurde, meinen herzlichsten Dank auszusprechen sowohl für das Interesse, das er an der Arbeit genommen, als auch für die große Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel des Instituts und der Bosch-Stiftung zur Verfügung gestellt hat.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Kgl. Technischen Hochschule, Dezember 1912.

(Eingegangen 2. Juli 1913.)

des

es m
länge
ausge
nen.
sicher
Denn
setzu
es da
perim
elektr
Größe
fahru

I
angew
ebene
Welle
Versu
Werte
achter
gungs
den V
her w
grenze
völlig

1
2
3
1893.

**24. Über den störenden Einfluß
des Zimmers bei Wellenlängen- und Dekrements-
bestimmungen kurzer Hertzscher Wellen;
von Martin Sjöström.**

Für einige Klassen von offenen elektrischen Erregern ist es mit gewissen vereinfachenden Annahmen gelungen, Wellenlänge und Dämpfung der von dem frei schwingenden Erreger ausgehenden elektromagnetischen Welle theoretisch zu berechnen. Die experimentelle Physik hat sich deshalb bemüht, sichere Methoden zu finden, um diese Konstanten zu bestimmen. Denn dadurch wird die Fähigkeit der theoretischen Voraussetzungen, die Wirklichkeit wiederzugeben, geprüft. Auch wenn es darauf ankommt, andere theoretisch behandelte Fragen experimentell zu studieren, z. B. die Frage nach der Beugung der elektromagnetischen Wellen, ist die Kenntnis dieser beiden Größen notwendig, um die Ergebnisse der Theorie mit der Erfahrung vergleichen zu können.¹⁾

Die Wellenlänge wird vorteilhaft nach der von Hertz angewandten Methode mit Spiegelung der freien Wellen auf einer ebenen Fläche bestimmt und die Abmessung der stehenden Welle mit einem stark gedämpften Resonator.²⁾ Bei passenden Versuchsanordnungen kann man durch diese Methode richtige Werte der Wellenlänge bekommen. Vor allem muß man darauf achten, daß die Spiegeldimensionen so groß sind, daß die Beugungswellen vom Rande des Spiegels die Abmessung der stehenden Welle nicht beeinflussen.³⁾ Auch hier können jedoch bisher wenig beachtete Störungen durch Reflexionen von den begrenzenden Flächen des Raumes die Resultate der Messung völlig verändern, wie ich an anderer Stelle nachweisen werde.

1) Vgl. z. B. O. Bartenstein, Ann. d. Phys. 10. p. 201. 1909.

2) K. F. Lindmann, Ann. d. Phys. 7. p. 824. 1902.

3) E. Sarasin u. L. de la Rive, Arch. Genève (3). 29. p. 358, 442.

Ist also schon die Bestimmung der Wellenlänge mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft, so gilt das in noch höherem Maße von der Bestimmung des Dekrements. Denn auch kleine Störungen, die bei ersteren von geringer Bedeutung sind, können bei der Dekrementsbestimmung sehr große Fehler verursachen. Es ist deshalb von großer Wichtigkeit zu erfahren, wie die Fehlerquellen der verschiedenen Methoden wirken, so daß man die geeignetsten experimentellen Vorrichtungen treffen kann, um ein Resultat von erwünschter Genauigkeit erreichen zu können.

Unter den Methoden, die für die Bestimmung des Dekrements eines frei schwingenden offenen Oszillators vorgeschlagen sind, scheint die Bjerknessche Resonanzmethode am vorteilhaftesten zu sein.¹⁾

Aus der Resonanzkurve wird die Summe der Dekremente des Oszillators und des Resonators erhalten. Um sie zu trennen, führt man in den Resonator ein Zusatzdekrement ein und nimmt eine neue Resonanzkurve auf. Nach Bjerknes' Theorie können dann aus diesen zwei Kurven die Dekremente einzeln erhalten werden (Bjerknes¹⁾, Lagergren²⁾ u. a.).

Ist der Resonator geschlossen, so wird oft angenommen, daß sein Dekrement nur ein Joulesches ist, das sich leicht berechnen läßt. Das Dekrement des Oszillators wird dann aus einer einzigen Resonanzkurve bestimmt. In dieser Weise bestimmten z. B. Kiebitz³⁾ und Conrat⁴⁾ die Dekremente ihrer Oszillatoren. Gegen eine solche Dekrementsbestimmung können jedoch Einwendungen erhoben werden.

Eine der Hauptannahmen der Bjerknesschen Theorie ist nämlich die, daß die gegen den Resonator einfallende Welle die Form einer gedämpften einfachen Sinusschwingung hat, und daß die Energie der ausgehenden Welle beinahe bis auf Null gesunken ist, ehe sie aufhört. Roschanskys⁵⁾ Untersuchungen über den elektrischen Funken bei Frequenzen bis

1) V. Bjerknes, Bih. K. Svenska V. A. Handl. 20, I, Nr. 4 u. 5. 1895.

2) S. Lagergren, Über elektrische Energieausstrahlung. Diss. Upsala. 1902.

3) F. Kiebitz, Ann. d. Phys. 5. p. 890. 1901.

4) F. Conrat, Ann. d. Phys. 22. p. 662. 1907.

5) D. Roschansky, Ann. d. Phys. 36. p. 281. 1911.

zu 10^6 deuten indessen darauf hin, daß auch bei Oszillatoren für kurze Hertzsche Wellen der Funke erlischt lange ehe die Intensität der elektrischen Schwingung im Oszillator den Wert Null erreicht hat. Bjerknes' Formel ist deshalb in diesem Fall auf die Resonanzkurve nicht anwendbar, die wir mit einem beliebigen Meßkreis erhalten.

Mackū¹⁾ hat berechnet, daß, wenn das Dekrement des Meßkreises im Verhältnis zu dem des Oszillators klein ist, — was gerade bei den oben erwähnten Untersuchungen von Kiebitz und Conrat der Fall ist — das aus der Resonanzkurve erhaltene Dekrement sowohl zu groß als zu klein ausfallen kann. Dies hängt davon ab, welchen Wert die Phasenverschiebung zwischen der Schwingung im Resonator und der elektrischen Kraft der Welle in dem Augenblick hat, wo der letzte Teil der Welle den Resonator passiert. Sind dagegen die Dekremente des Oszillators und des Resonators gleich, so werden im großen und ganzen richtige Werte mit Bjerknes' Formel erhalten.

Um, wenn möglich, den Einfluß eliminieren zu können, den das frühzeitige Erlöschen des Funkens auf die Dekrementsbestimmung hat, habe ich einen linearen Resonator mit Thermokreuz angewandt, der also ein Dekrement von derselben Größenordnung wie das des stabförmigen Oszillators haben soll.

Schon Bjerknes hat konstatiert,²⁾ daß das Dekrement eines Oszillators mit dem Abstand zum Sekundärkreise geändert wird. Lagergren³⁾ u. Kiebitz⁴⁾ haben dieses nachgewiesen, und Conrat⁵⁾ zeigte, daß das Strahlungsdekrement eines linearen Resonators der Länge l ganz bedeutend geändert wird, wenn ein gerader Draht ($= l$) parallel mit dem Resonator gespannt wird. Wenn der Abstand zwischen ihnen ungefähr $= l$ ist, erreicht das Dekrement sein Maximum, das 25 Proz. größer als der normale Wert ist. Ferner fand Conrat, daß, wenn der Abstand $> 1,5 \cdot l$ war, das Dekrement konstant und also dem des frei schwingenden Resonators gleich war.

Als ich nun anfang, Resonanzkurven in verschiedenen Abständen vom Oszillator aufzunehmen, fand ich, daß sie eine

1) B. Mackū, Ann. d. Phys. **34**. p. 969. 1911.

2) V. Bjerknes, l. c. Nr. 5, p. 9.

3) S. Lagergren, Bih. K. Svenska V. A. Handl. **23**. I., Nr. 4, p. 6.

4) F. Kiebitz, l. c.

5) F. Conrat, l. c.

sehr wechselnde Form auch außerhalb dieses Gebietes hatten, wo also eine Rückwirkung vom Resonator auf den Oszillator nicht zu erwarten war. Dies veranlaßte mich, die erwähnten Abweichungen näher zu studieren. Es hat sich gezeigt, daß sie von den reflektierten Wellen von Wänden, Boden und Decke des Laboratoriums herrührten.

Vorliegende Arbeit soll also nachweisen, daß die besondere Aufstellung der elektrischen Schwingungskreise im allgemeinen durchgreifende Veränderungen im normalen Verlauf der Resonanzkurven verursachen können, die nur, wenn sie sehr deutlich hervorgetreten sind, die Aufmerksamkeit erregt haben und dann als Störungen rubriziert worden sind. Der Einfluß dieser Fehlerquelle auf die Dekrementsbestimmung variiert mit Wellenlänge und Aufstellung der Schwingungskreise und ist deshalb oft von solcher Bedeutung, daß die Dekrementsmessungen, die ohne Rücksicht auf diesen Einfluß unternommen werden, ganz wertlos sein können.

Der Oszillator.

Ein kräftig strahlender elektrischer Oszillator muß so gebaut sein, daß er folgenden zwei Forderungen entspricht: 1. er soll Wellen von großer Intensität aussenden, 2. die Emissionen sollen schnell aufeinander folgen.

Der gewöhnliche elektrische Oszillator zur Herstellung kurzer Wellen hat abgerundete Elektroden und eine lange Funkenstrecke in einem Dielektrikum mit großer Durchschlagsfestigkeit. Beträchtliche Energiemengen sind also gehäuft, ehe der Funke einsetzt. Die Wellen bekommen große Intensität. Es ist aber eine lange Pause zwischen jeder Emission. Einen Nachteil hat dieser Oszillatortypus außerdem, nämlich daß die Elektroden schnell abgenutzt werden, und das Dielektrikum (z. B. Petroleum) zersetzt wird. Das Funkendekrement ändert sich deshalb während einer Versuchsserie, die etwas längere Zeit in Anspruch nimmt; die Intensität der Wellen schwankt, und sie treten in bald längeren, bald kürzeren Zwischenräumen auf. Der Oszillator arbeitet ungleichmäßig.

Hr. Prof. G. Granqvist schlug mir deshalb vor, zu untersuchen, ob nicht ein Oszillator mit gerade abgeschliffenen, in geringem Abstand voneinander liegenden Silberelektroden und mit der Funkenstrecke in Wasserstoffatmosphäre besser fungierte.

Ein solcher Oszillator hat den Vorteil, daß die Funken schnell aufeinander folgen (Löschfunken), wodurch die ausgestrahlte Energie erhöht werden kann, obgleich das Entladungspotential klein ist. Die Funkenlänge ist konstant, denn die Elektroden werden infolge der niedrigen Funkenspannung sehr wenig abgenutzt. Das Dekrement bleibt konstant und die Emission gleichförmig.

Nach einigen Vorversuchen, die u. a. zeigten, daß eine beträchtliche Erhöhung des Effekts eintrat, wenn der Oszillator durch zwei Vorfunkens gespeist wurde, war der Bau des Oszillators schließlich folgender (vgl. Fig. 1). $E_1 \dots E_4$ sind vier mit

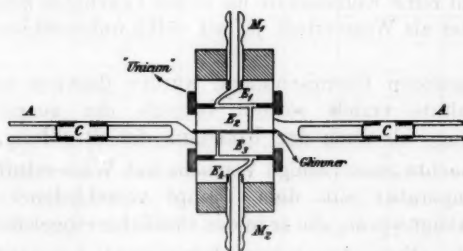


Fig. 1.

Silberplatten belegte Messingstücke, aus denen die Elektroden bestehen. Sie werden durch „Unikum“- und Glimmerringe voneinander isoliert, die zwei einander gegenüberliegende Silberflächen frei lassen, wo die Funken überschlagen können. Der Wasserstoff wird bei M_1 oder bei M_2 hineingeleitet und durchströmt die Funkenräume, die durch feine Kanäle in den Messingstücken miteinander in Verbindung stehen.

Die Antennen A_1 und A_2 bestehen aus Messingröhren (5 mm Durchmesser), die vermittelt der Verbindungsstücke C mit ebenso dicken Röhren verlängert werden können. An M_1 und M_2 wird die Sekundärleitung des Induktors angelegt. Bei der Hauptuntersuchung waren die Funkenabstände die folgenden: die mittlere Funkenstrecke 0,35 mm, die zwei anderen 1,15 mm. Der Oszillator war an M_1 und M_2 in einer Höhe von 20 cm an einem Holzstativ befestigt.

Die Strahlungsfähigkeit des Oszillators bei verschiedenen Gasen in den Funkenstrecken.

Aus den Vorversuchen ergab sich, daß, wenn der Induktionsstrom verstärkt wurde, Wellen von immer größerer Intensität erhalten wurde, daß aber, wenn der Gasinhalt in den Funkenstrecken reiner Wasserstoff war, bald starke Erwärmung der Elektroden eintrat, der Glimmer angegriffen wurde und Lichtbogenbildung entstand. Ich untersuchte deshalb näher, ob nicht andere Gase oder Gasmischungen vorteilhafter waren als reiner Wasserstoff. Es konnte sich da nur um solche Gase handeln, die keine Tendenz haben, das Elektrodenmaterial chemisch anzugreifen.

Sowohl reine Kohlensäure als reines Leuchtgas zeigten sich ungeeigneter als Wasserstoff, ja fast völlig unbrauchbar, ebenso Luft.

Mit gewissen Gasmischungen wurden dagegen auffallend gute Resultate erzielt sowohl betreffs der ausgestrahlten Energiemenge als auch der Konstanz der Strahlung.

Ich machte zuerst einige Versuche mit Wasserstoff, der bei Zimmertemperatur mit dem Dampf verschiedener Flüssigkeiten gesättigt wurde, ehe er in den Oszillator eingeleitet wurde.

Bei derselben Apparatanordnung und konstantem Induktionsstrom, aber mit verschiedener Gasmischung in den Funkenräumen, ergab der Galvanometer im Thermostromkreise des Resonators, nachdem der Oszillator eine Minute gearbeitet hatte, folgende Durchschnittsausschläge.

Gasmischung	Ausschlag
Wasserstoff	25
Wasserstoff + Äthylalkohol	250
„ + Amylalkohol	300
„ + Amylacetat	350
„ + Äther	2

Ein recht bemerkenswerter Umstand wurde beobachtet, als der Gasinhalt der Funkenräume aus einer Mischung von Kohlensäure und Leuchtgas oder Wasserstoff bestand. Der Funke wird bedeutend effektiver, wenn diese Gase gemischt, als wenn sie rein sind.

Folgender Versuch mit Mischung von Leuchtgas und Kohlensäure ist ein eklatantes Beispiel hierfür.

Durch zwei Gasleitungen wurden abwechselnd Wasserstoff + Äthylalkoholdampf und Kohlensäure + Leuchtgasmischung dem Oszillator zugeführt. Die Ausschläge des Galvanometers im Resonatorthermostromkreise wurden auf den Ausschlag 110 bei Wasserstofffüllung reduziert. Das Resultat ist in Fig. 2 dargestellt.

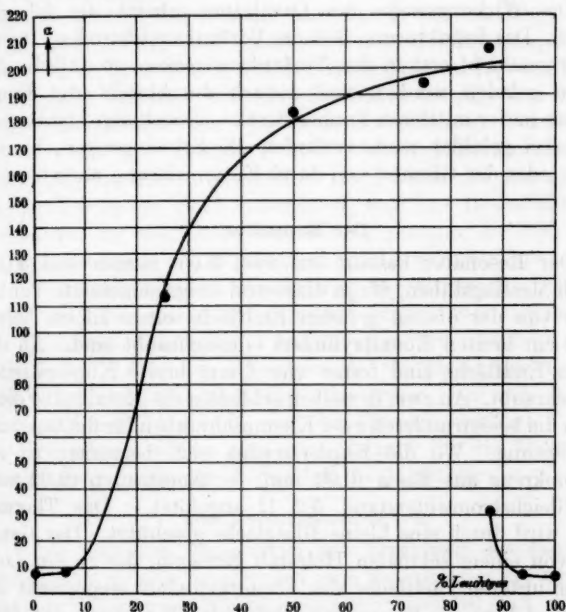


Fig. 2.

Bemerkenswert ist, daß bei etwa 87 Proz. Leuchtgas und 13 Proz. Kohlensäure, die Strahlung des Oszillators ebenso ein- als siebenmal größer sein kann. Der Oszillator arbeitet deshalb mit Gasfüllung von dieser Zusammensetzung im allgemeinen äußerst ungleichmäßig. Die Erklärung dieser Beobachtungen dürfte eine besondere Untersuchung mit zweckmäßiger Versuchsanordnung verlangen.

Als die praktisch vorteilhafteste Gasmischung habe ich Wasserstoff mit Äthylalkoholdampf gesättigt gefunden. Wenn diese Gasmischung in langsamem Strom durch die Funken-

räume des Oszillators geleitet wird, zeigt sich die Strahlung kräftiger als bei reinem Wasserstoff und vor allem konstanter als bei jedem anderen von mir untersuchten Gase. Der Oszillator konnte stundenlang betrieben werden mit Unterbrechung nur beim Einstellen des Resonators auf eine andere Länge, ohne daß man die Elektroden zu reinigen brauchte.

Die Wirkungsweise des Oszillators scheint die folgende zu sein. Das Induktorium lädt die Vorfunkenelektroden, Durchschlag geschieht erst in den Vorfunkentrecken, so daß die Antennen geladen werden, und danach durchbricht der Funke das Gas in der mittleren Funkenstrecke. Durch den Lichtbogen, der dabei gebildet wird, verlaufen die Schwingungen, bis der Bogen oder der Glimmstrom durch Entionisierung unterbrochen wird.

Der Resonator.

Der Resonator besteht aus zwei 9 cm langen und 5 mm dicken Messingstäben, die in diametral entgegengesetzte Punkte 3 mm von der oberen geraden Endfläche eines 1,5 cm hohen und 4 cm breiten Ebonitzylinders eingeschraubt sind. An der oberen Endfläche sind ferner vier 6 mm breite Kupferstreifen angeschraubt. An zwei derselben schließen die Metallstäbe dicht an, an die beiden anderen zwei Klemmschrauben für die Galvanometerleitung. Wo die Kupferstreifen sich begegnen, ist ein Thermokreuz aus Eisen (0,08 mm) — Konstanten (0,02 mm) mit Gleichstromwiderstand $5,2 \Omega$ angelötet. Das Thermokreuz wird durch eine kleine Glasglocke geschützt. Das Ganze wird von einem schmalen Holzstab getragen, der in ein Loch an der unteren Endfläche des Ebonitzylinders eingesteckt ist.

Die Länge des Resonators wird dadurch variiert, daß über die Stäbe Messingröhren von einem äußeren Durchmesser von 6 mm und einem inneren von der Dicke der Stäbe geschoben werden.

Der Arbeitsraum.

Der Arbeitsraum ist 10,10 m lang und 7,50 m breit. Die Decke ist gebrochen. Ihre mittlere Partie liegt 3,77 m über dem Fußboden und ist 4,30 m breit. Die Längswände sind 2,30 m hoch. Die Querwände bestehen aus 50—60 cm dicken Ziegelmauern. In der einen Querwand K_1 befinden sich drei Fenster ($1,45 \times 1,60$ m) in der anderen K_2 eine Türöffnung (2×1 m), 1,8 m von der einen der Längswände L_1 , die durch

eine Eisentür an der Außenseite der Mauer geschlossen wird. Die Längswände L_1 und L_2 und die Decke bestehen aus Kiefern Brettern mit Sägespänefüllung zwischen den Brettern. Der Fußboden besteht aus einer Oberschicht aus Zement, der auf Beton mit senkrecht zur Längsrichtung des Raumes eingelegten Eisenbalken liegt. In den Ecken bei K_1 stehen an den Längswänden zwei Wärmelemente aus Eisen, 100 cm lang, 80 cm hoch, und bei K_1 zwei Holztische mit Metallröhren, Zangen usw. Gleich über dem Fußboden läuft dicht an K_1 ein Wärmeleitungsrohr entlang. Auf dem Fußboden bei K_2 , 2 m von L_2 , stand das Induktorium. Vor diesem standen ein Wasserstoffzylinder und drei Holzstative für Ablesungsinstrumente. Die Galvanometer hatten gewöhnlich ihren Platz auf einem festen Holzstative in der Ecke zwischen K_2 und L_2 . In der Mitte der Decke war die elektrische Lichtleitung gezogen, die 3,25 m von K_1 zwei Zweige an die Kontakte an den Längswänden und dicht an der Türöffnung noch eine Leitung heruntersandte. Oben an der Decke 2 m von jeder Querwand hingen zwei Glühlampen.

Während sämtlicher Versuche war der Oszillator 3,3 m von L_1 und 4,5 m von K_1 aufgestellt. Er stand also 4—4,5 m von den Wärmeelementen und Holztischen, 5 m von den Stativen und 6—7 m von K_2 und der Eisentür entfernt.

Der Raum schien also sehr geeignet für die Dekrementbestimmungen, die ich zu machen beabsichtigte.

Die Versuchsanordnung.

Um von den Variationen der Strahlung des Oszillators unabhängig zu sein, wandte ich zwei Resonatoren an, einen unveränderlichen stabförmigen Standardresonator mit Thermoelement und den oben beschriebenen variablen Resonator (R), mit welchem die Resonanzkurven bestimmt wurden. Der Standardresonator stand immer auf dem Fußboden so weit vom Oszillator (O) entfernt, daß keine Rückwirkung von diesem auf O und R möglich war.

Das Thermokreuz des Standardresonators war in die Leitung d'Arsonvalgalvanometers mit 15Ω innerem Widerstand und mit einer Stromempfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-8}$ Amp. bei 2 m Skalenabstand eingeschaltet. Vor dem Galvanometerspiegel war eine Linse von 2 m Brennweite befestigt, und in deren Fokus befand sich eine 10-Volt-Metalldrahtlampe. Auf einer durchsichtigen Celluloidskala über der Lampe wurde das Bild

des Drahtes erhalten, das sich also auf der Skala proportional dem Drehwinkel des Galvanometerspiegels bewegt.

Der Hauptresonator R wurde gewöhnlich mit einem ähnlichen fast aperiodischen d'Arsonvalgalvanometer mit 15Ω innerem Widerstand und mit einer Stromempfindlichkeit von $4 \cdot 10^{-9}$ bei 2 m Skalenabstand verbunden.

Wenn größere Empfindlichkeit verlangt wurde, wurde dieser Galvanometer gegen einen Ångströmschen mit einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-9}$ bei demselben Skalenabstand (10 Sek. Schwingungsdauer, $5,4 \Omega$ Spulenwiderstand) ausgetauscht.

Die Galvanometeraussschläge (α) wurden wie gewöhnlich mit Fernrohr und Skala bestimmt.

Durch gleichzeitige Ablesung der Ausschläge der Galvanometer war es möglich, α auf konstante Strahlung zu reduzieren. Im allgemeinen war die Strahlung des Oszillators bei einem gegebenen Induktionsstrom so konstant, daß die nötige Reduktion von α nur einige Prozente betrug.

Der Strom zum Oszillator wurde einem mittelgroßen Induktium (Siemens & Halske Nr. 1683) entnommen, das durch Wechselstrom gespeist wurde. Die Spannung der Wechselstrommaschine war 60 Volt, die Stromstärke 2—3 Amp. Die Zuleitungsdrähte zum Oszillator waren zur elektrischen Komponente der elektromagnetischen Wellen möglichst senkrecht gezogen. Für die Galvanometerleitungen der Resonatoren gilt dasselbe.

Daß keine Extraströme in den Galvanometerleitungen entstanden, wurde bei verschiedenen Gelegenheiten auf folgende Weise konstatiert. Die mittlere Funkenstrecke des Oszillators wurde kurzgeschlossen, während der Strom durch die beiden Vorfunkstrecken ging. Schwingungen konnten in den Antennen nicht entstehen. Es zeigte sich auch, daß der Galvanometerkreis dabei stromlos war. Das war auch der Fall, wenn der Oszillator Wellen aussandte, die Antennen des Resonators aber parallel mit der Fortpflanzungsrichtung der Wellen aufgestellt wurden und das Termokreuz durch einen Kupferdraht zwischen den Antennen kurzgeschlossen war.

Resonanzkurven.

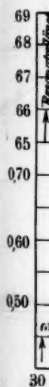
Während der nächstfolgenden Versuche stand der Oszillator auf einem 20-qcm-Brett, das am Ende einer vertikalen,

schmal
war. I
dem F
einem
illator

Die
vom O
über de
dadurch
sonator
wurden

Die
langen

Co
Draht,
Strahlu
Resona
ständen
würden



In I
von R

1) c
net, daß
genau zu

schmalen Holzstange 180,5 cm über dem Fußboden befestigt war. Die Oszillatorantennen befanden sich also 200,5 cm über dem Fußboden. Der Resonator wurde in 189,5 cm Höhe von einem fein gebauten Holzstative getragen. Resonator und Oszillator waren horizontal.

Die Resonanzkurven wurden in verschiedenen Abständen vom Oszillator in dessen Äquatorebene, in konstanter Höhe über dem Fußboden aufgenommen. Sie wurden wie gewöhnlich dadurch erhalten, daß die zusammengehörigen Werte der Resonatorlänge und des Galvanometerausgangs (α) bestimmt wurden.

Die ersten meiner Versuche beziehen sich auf den 69 cm langen Oszillator (Länge (l) = Summe der Antennenlängen).

Conrat hatte gefunden (vgl. oben p. 1533), daß ein gerader Draht, parallel mit einem linearen Resonator gespannt, dessen Strahlungsdekrement änderte. Ich erwartete deshalb, daß meine Resonanzkurven verschiedene Dekremente in verschiedenen Abständen zwischen Oszillator und Resonator ($O-R$) ergeben würden.

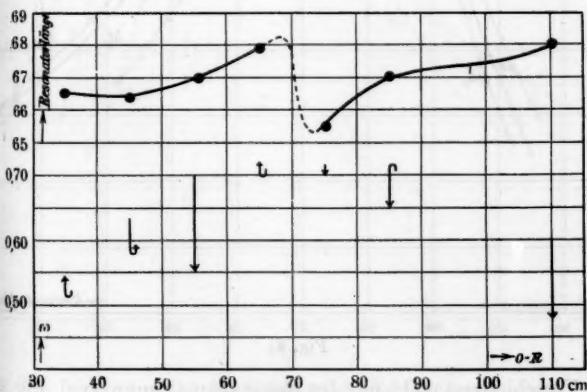


Fig 3.

In Fig. 3 ist die halbe Summe (ω) der Dekremente von O und von R als Ordinate und $O-R$ als Abszisse abgetragen.¹⁾ Die

1) ω ist hier, wie auch unten p. 1553, ohne Rücksicht darauf berechnet, daß der Isochronitätspunkt mit der Spitze der Resonanzkurve nicht genau zusammenfällt.

Spitze des Pfeiles bezeichnet das Dekrement im Gipfel der Kurve, das Ende desselben das Dekrement für $\alpha = 0,6 \alpha_{\max}$. Wie Conrad erhielt auch ich das größte Dekrement, wenn $O-R=l$ war.

Diese große Dekrementsänderung — eine Zunahme bis zu 40 Proz. — ist jedoch wahrscheinlich zum größten Teil nur scheinbar. Hand in Hand mit der Dekrementsänderung geht nämlich

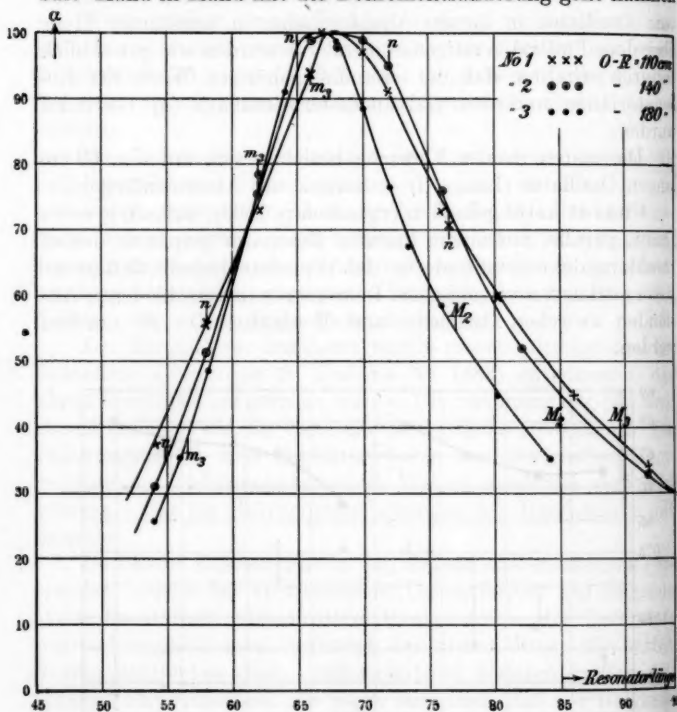


Fig. 4.

eine Verschiebung nicht nur des Resonanzmaximum (vgl. Fig. 3), sondern sogar der ganzen Resonanzkurve. Dies aber macht den Eindruck, als hätten wir es hier mit gekoppelten Schwingungen in den zwei Kreisen zu tun, die in der Nähe von $O-R=l$ (d. h. $= \lambda/2$) am schärfsten ausgebildet sind. Aus der Figur ergibt sich auch, daß die Kurve sehr breit sein muß und daß sie eine Tendenz zur Bildung zweier Spitzen gerade bei $O-R=l$ hat.

Wenn aber gekoppelte Schwingungen entstanden, so wäre die Bjerknessche Formel nicht anwendbar und die große Dekrementsänderung also nur scheinbar.

Hierauf deutet auch der Umstand, daß die Dekremente, die in verschiedenen Höhen derselben Resonanzkurve bestimmt werden, im allgemeinen ungleich sind (vgl. Fig. 3).

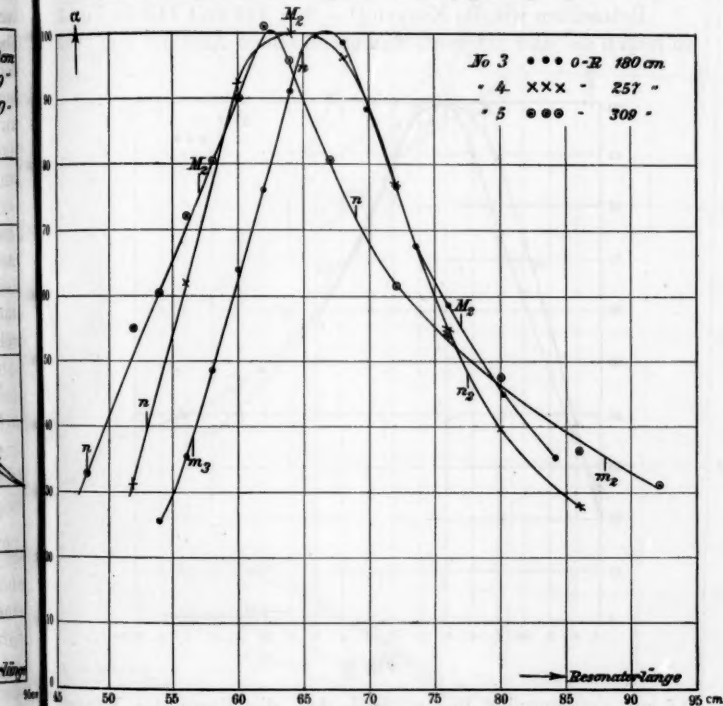


Fig. 5.

Für eine eingehende Erörterung dieser Frage eignen sich meine Resonanzkurven nicht, u. a. deshalb, weil um $O-R = 113$ ein Störungsgebiet liegt (vgl. unten), das den Kurven innerhalb dieses Gebietes sein Gepräge aufdrückt und verursacht, daß das berechnete Dekrement unzuverlässig wird.

Die Resonanzkurven, die in einem Abstand $> 1,5l = 105$ aufgenommen wurden — also innerhalb des Gebietes, wo nach

Conrat keine Wechselwirkung zwischen O und R vorhanden sein konnte — zeigen jedoch immer größer werdende Deformationen, je weiter vom Oszillator entfernt sie bestimmt wurden. Die Kurven werden abgeplattet, und das Maximum wird für die letzten Kurven immer mehr nach den kürzeren Wellenlängen hin verschoben (vgl. Fig. 4 u. 5).

Betrachten wir die Kurven $O-R = 110$ und 140 , in Fig. 4, so zeigen sie, daß die resp. Maxima in einem Abstand von etwa

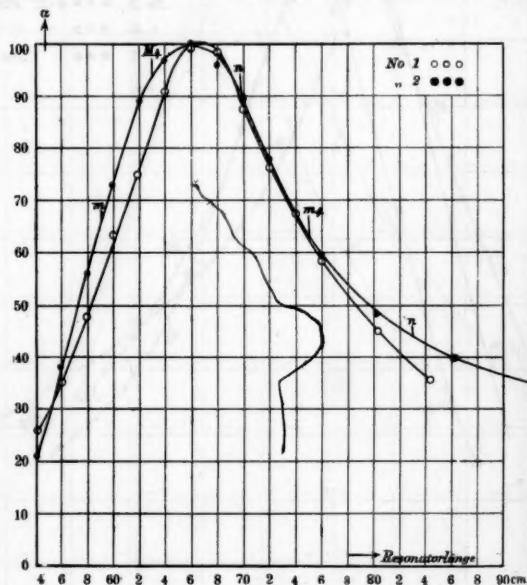


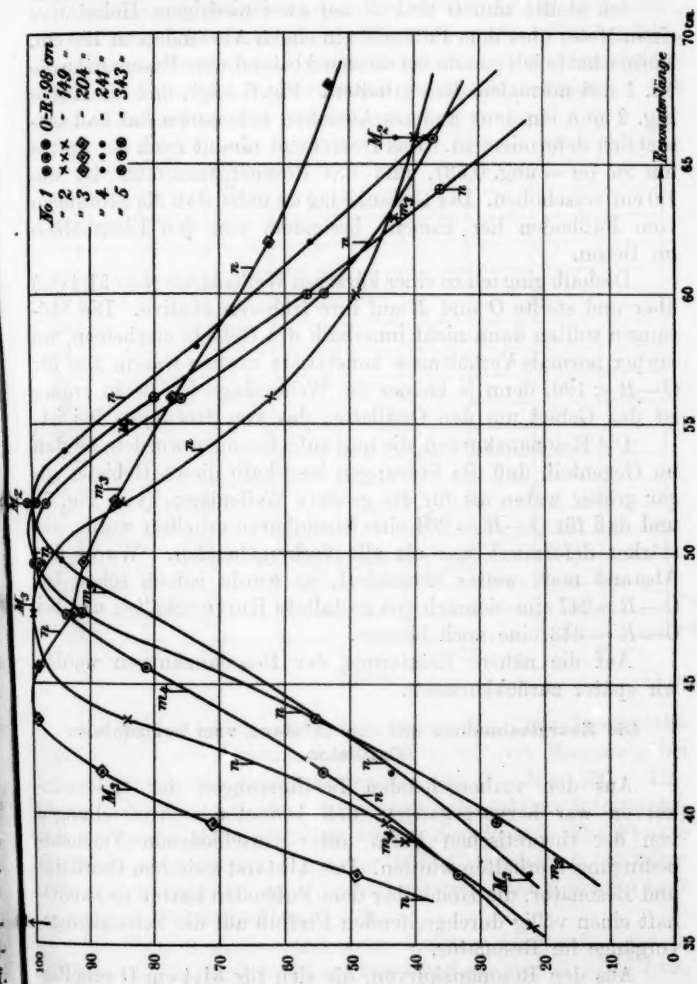
Fig. 6.

0,5 cm voneinander liegen, und daß die Form der Kurven ganz verschieden ist (das Dekrement ist gegen die Spitze 0,49 resp. 0,60), obgleich der Unterschied der Abstände zum Oszillator nur gering ist.

Da man annehmen könnte, daß diese sprungweise Änderung der Maximumlage und der Kurvenform von Beobachtungsfehlern herrührte, nahm ich die Kurven noch einmal auf. Diese ergaben aber identisch dieselben Resultate.

Im Abstand $O-R = 180$ schien dagegen die Kurve ihre

richtige Form zu haben, und das Dekrement war um die Spitze konstant $\omega = 0,40$.



Besonders kräftige Störungen traten also ein, wenn der Abstand $O-R > 200$ cm war, und auch innerhalb desselben

waren in den Resonanzkurven Abweichungen, die auf Störungen von irgend einer Seite her deuteten.

Ich stellte nun O und R auf zwei niedrigere Holzstative einen Meter über dem Fußboden in einem Abstände von 190 cm. Vorher hatte ich gerade bei diesem Abstand eine Resonanzkurve Nr. 1 mit normalem Bau erhalten. Fig. 6 zeigt, daß die Kurve Fig. 2 nun ein ganz anderes Aussehen bekommen hat und tatsächlich deformiert ist. Das Dekrement nimmt nach der Spitze hin zu ($\omega = \text{ung. } 0,53$), und das Resonanzmaximum ist um 1,0 cm verschoben. Der Gedanke lag da nahe, daß die Störungen vom Fußboden her kamen, besonders von den Eisenbalken im Beton.

Deshalb ging ich zu einer kürzeren Wellenlänge ($l = 51,4 \text{ cm}$) über und stellte O und R auf ihre früheren Stative. Die Störungen sollten dann nicht innerhalb des Gebiets erscheinen, wo vorher normale Verhältnisse konstatiert worden waren, also für $O-R < 190$, denn je kleiner die Wellenlänge ist, desto größer ist das Gebiet um den Oszillator, das von Störungen frei ist.

Die Resonanzkurven, die nun aufgenommen wurden, zeigten im Gegenteil, daß die Störungen innerhalb dieses Gebietes sogar größer waren als für die größere Wellenlänge (vgl. Fig. 7) und daß für $O-R = 204$ eine Stromkurve erhalten wurde, die stärker deformiert war als alle vorhergehenden. Wurde der Abstand noch weiter vergrößert, so wurde jedoch schon bei $O-R = 247$ eine ziemlich gut gestaltete Kurve erhalten und bei $O-R = 343$ eine noch bessere.

Auf die nähere Erörterung der Resonanzkurven werden wir später zurückkommen.

Die Energieabnahme mit dem Abstand vom horizontalen Oszillator.

Aus den vorhergehenden Bestimmungen der Resonanzkurven war hervorgegangen, daß bedeutende Abweichungen von der theoretischen Form unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhalten wurden. Der Abstand zwischen Oszillator und Resonator, die Höhe über dem Fußboden hatten unzweifelhaft einen völlig durchgreifenden Einfluß auf die Schwingungsvorgänge im Resonator.

Aus den Resonanzkurven, die sich für 51,4 cm O erhalten hatte, ergab sich auch, daß die Intensität der Strahlung ein Minimum um $O-R = 204$ hatte.

Ich beschloß daher die Abnahme der Energie mit dem Abstand vom Oszillator zu untersuchen.

Die Länge des Resonators wurde zu 52 cm festgestellt, also etwa gleich der Resonatorlänge bei größter Stromstärke. Danach wurde der Galvanometeraus Schlag für verschiedene Abstände zwischen Oszillator und Resonator bestimmt. Die Apparat aufstellung war die frühere.

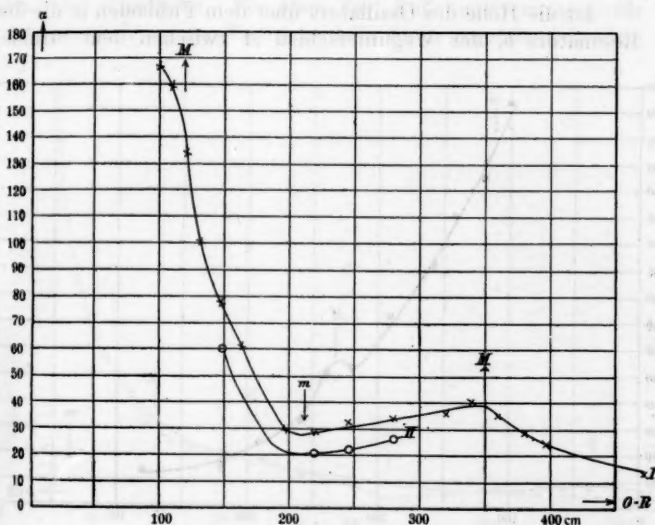


Fig. 8.

In Fig. 8 ist das Resultat dargestellt. Die Intensitätskurve I hat ein Minimum bei $O-R = 209$, ein Maximum bei $O-R = 350$ und eine Deformation bei $O-R = 100-120$. Sobald $O-R > 450$ war, erschienen sehr schöne Interferenzkurven infolge der Spiegelung an der Ziegelwand. Die Punkte in der unteren Kurve (II) in Fig. 8 wurden erhalten, nachdem O und R 50 cm näher an K_1 gerückt waren. Das Minimum liegt auch in II bei demselben $O-R$.

In Figg. 9 u. 10 sind zwei Kurven dargestellt, die in gleicher Weise für $O = 69$ cm bzw. 40,8 cm und $R = 67$ bzw. 39,6 cm bestimmt sind (Länge des Resonators bei Maximalstromstärke). Auch diese zeigen, daß die Intensität auf der

Mittellinie des Oszillators in konstanter Höhe über dem Fußboden periodischen Schwankungen unterworfen ist. Der 69 cm-O gibt ein Maximum bei $O-R = 236$ cm, der 40,3 cm-O gibt Maxima bei 484 und 220, Minima bei 328 und 148.

Wir wollen nun untersuchen, ob die Annahme der Wellenreflexion von Fußboden und Decke diese Schwankungen der Intensität erklären könnte.

Ist die Höhe des Oszillators über dem Fußboden a , die des Resonators b , der Wegunterschied Δ zwischen dem Strahle,

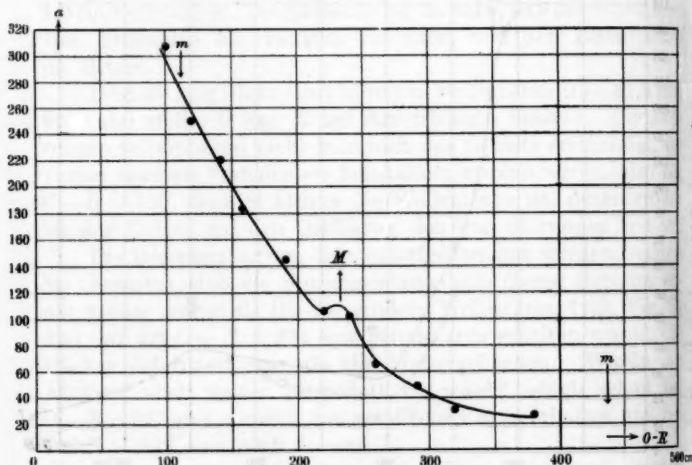


Fig. 9.

der direkt nach R geht, und dem, der erst am Fußboden reflektiert worden ist und $x = O-R$ der horizontale Abstand zwischen O und R , so besteht zwischen diesen Größen folgende Relation

$$x^2 = \frac{(4a^2 - \Delta^2)(4b^2 - \Delta^2)}{4\Delta^2}.$$

Da bei der Reflexion der elektromagnetischen Welle an einem Medium von größerer Dielektrizitätskonstante¹⁾ die elektrische Komponente der reflektierten Welle von der elektri-

1) Wir können hier von der elektrischen Leitfähigkeit des Fußbodens absehen, weil sie zu klein ist, um sich neben der Dielektrizitätskonstante geltend machen zu können. Die Eisenbalken sind auch ohne Bedeutung, denn die Reflexion findet hauptsächlich an der Oberfläche des Fußbodens statt (vgl. p. 1551).

schen Komponente der einfallenden Welle um π in Phase verschieden ist, so können wir eine Verstärkung der Intensität für $\Delta = \lambda/2, 3\lambda/2$ usw. und eine Abschwächung, wo $\Delta = 0, \lambda, 2\lambda$, usw. ist, erwarten.

Da die Abstände vom O bzw. R bis zu Fußboden und Decke nicht ganz gleich sind, ergeben diese beiden spiegelnden Flächen Maxima und Minima in etwas verschiedenen Abständen vom Oszillator. Da aber das Reflexionsvermögen für Holz senkrecht zu den Fasern und für Stein ungefähr denselben

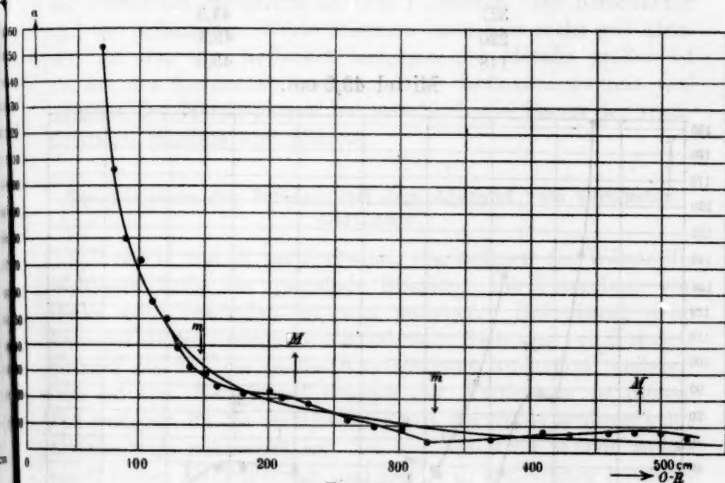


Fig. 10.

Wert haben, können wir annehmen, daß die resultierenden Maxima und Minima das arithmetische Mittel der Intensitätsmaxima und -minima, die von Fußboden und Decke herrühren, ausmachen.

Die in dieser Weise berechneten Lagen der Maxima und Minima sind in den betreffenden Figuren durch Pfeile gekennzeichnet. Der Wert der Wellenlänge, der bei diesen Berechnungen angewandt worden war, wurde durch Spiegelung der Welle vom vertikalen Oszillator an der Steinmauer K_2 und durch die Abmessung der Interferenzkurve¹⁾ mit dem abge-

1) Die Interferenzkurve wurde mit $R = 52$ aufgenommen, also mit einem Resonator, dessen Länge wahrscheinlich um 1,5 cm größer als

stimmten Resonator erhalten. Dabei wurde die halbe Wellenlänge des 69 cm-O gleich 70 cm, die des 51,4 cm-O gleich 54 cm (ung.) gefunden. Für den Oszillator von 40,3 cm ist aus den Maxima und Minima der Intensitätskurve die halbe Wellenlänge auf 43,3 cm bestimmt und danach ist dieser Wert der Berechnung zugrunde gelegt worden. Die resp. Maxima und Minima geben folgende Werte für $\lambda/2$:

O - R	$\lambda/2$
484	43,4
327	43,3
220	43,3
148	43,0

Mittel 43,3 cm.

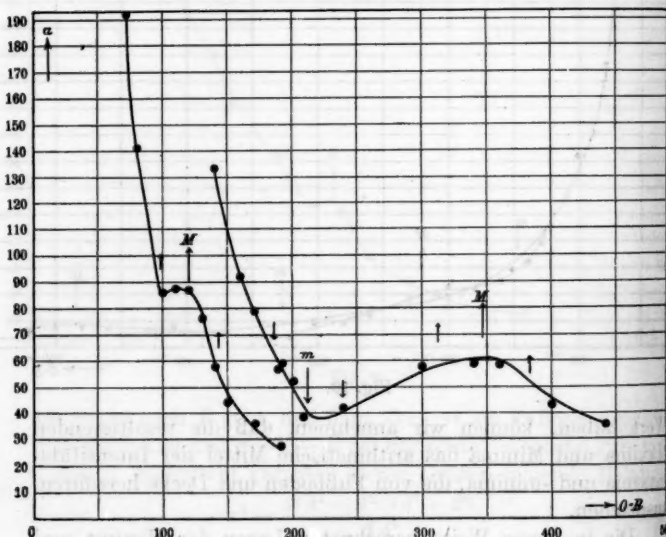


Fig. 11.

Die Figg. 8 bis 10 zeigen, daß die berechneten und die gefundenen Werte ziemlich gut übereinstimmen.

die des abgestimmten Resonators ist (vgl. Fig. 7). Die Interferenzkurve gab deshalb als Wert der halben Wellenlänge nicht 54, sondern 55 cm (multiple Resonanz). Da die Intensitätskurve jedoch mit $R = 52$ bestimmt wurde, ist der letzte Wert für die Berechnungen angewandt worden.

Um festzustellen, daß die Eisenbalken im Beton den Verlauf der Intensitätskurven nicht in höherem Maße beeinflussen, sondern daß die Reflexion hauptsächlich an der Oberfläche des Fußbodens geschah, wurde der Fußboden mit einem Zinkspiegel 450×800 cm belegt und eine Intensitätskurve für den 51,4 cm-O mit $R = 52$ aufgenommen. Der horizontale Abstand des Oszillators vom Mittelpunkt der einen Querseite des Spiegels war 30 cm (a war = 203 cm, $b = 189,5$ cm). Fig. 11 zeigt, daß auch hier dieselben Erscheinungen erhalten wurden wie vorher bei Spiegelung an dem Fußboden. Die berechneten und die gefundenen Werte stimmen auch hier recht gut überein, da aber das Reflexionsvermögen des Metalls größer ist als das des Holzes, so bestimmen die Reflexionsmaxima und -minima des Metallspiegels hauptsächlich die Lagen der resultierenden Maxima und Minima.

Die Abnahme der Energie mit dem Abstand vom vertikalen Oszillator.

Wenn O und R vertikal sind, übernehmen die Wände die wichtigste Rolle als spiegelnde Flächen. Die Spiegelung von Decke und Fußboden ist von geringerer Bedeutung, denn einerseits ist die Energie, die in schräger Richtung von O strömt geringer als die, die in die Äquatorebene ausströmt, andererseits ist das Reflexionsvermögen des Fußbodens in diesem Fall geringer, da die elektrische Kraft der Welle senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist. Da außerdem die Wände weiter von O liegen als Fußboden und Decke in den vorher beschriebenen Versuchen, so folgt daraus, daß die Periodizität der Intensitätskurve weniger deutlich merkbar wird.

Der Oszillator war bei M_1 in das eine Ende einer horizontalen, senkrecht gegen die Antenne zu gerichtete 215 cm lange, schmale Holzstange gesetzt, dessen anderes Ende an einem vertikalen, 4—5 cm dicken Holzstabe befestigt war, der den Stab und den Oszillator in 203 cm Höhe trug. Der Resonator wurde in 189,5 cm Höhe von einem ähnlichen Gestell getragen.

Durch einen besonderen Versuch konstatierte ich, daß die Holzstäbe nicht auf die folgenden Messungen einwirkten. Die Strahlung zeigte sich nach allen Richtungen von O aus gleich, wenn $O - R$ klein war.

Die Abnahme der Energie mit dem Abstand wurde für $O = 51,4$ und $R = 52$, sowohl in der Längsrichtung des Zimmers 330 cm von L_1 (vgl. Fig. 12, Nr. 1) als in zwei Richtungen, die mit dieser Richtung einen Winkel von 45° bildeten (vgl. Fig. 12, Nr. 2, 3), bestimmt. Nur wenn R in die Nähe der Wände kam, erschienen periodische Intensitätsschwankungen. Daß die Kurven Nr. 2 und 3 verschiedene Form haben, beruht darauf, daß der Oszillator näher an L_1 als an L_2 stand. Der

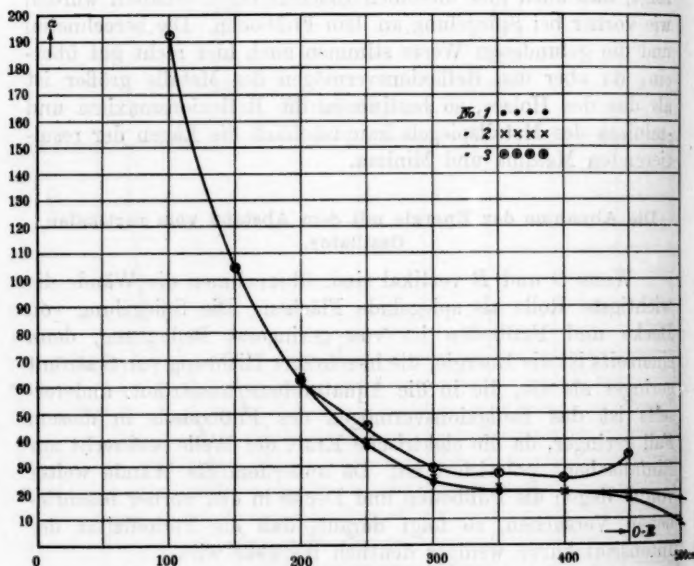


Fig. 12.

Punkt $O - R = 250$ der Kurve 3 ist z. B. 155 cm von L_1 aufgenommen, während erst der Punkt $O - R = 390$ der Kurve 2 in diesem Abstand von L_2 liegt.

Die stark ausgeprägten Maxima und Minima, die wir vorher gefunden haben, als O horizontal war, sind nun ganz verschwunden. Man kann jedenfalls bei den Kurven keine solchen innerhalb dieses Gebietes um $O' - R = 209$ mit Bestimmtheit nachweisen. Vielleicht liegen jedoch die Punkte $O - R = 400$ etwas zu hoch und 300 zu niedrig.

Um eine Vorstellung von der Größe der Intensität bei den diffusen Reflexionen von Stativen, elektrischen Leitungen usw. zu bekommen, rückte ich den Resonator in konstanter Entfernung um O herum und beobachtete die Stärke der Strahlung.

Die Öffnung mit der Eisentür ergab noch in 250 cm Abstand eine deutliche Zunahme der Intensität, die aber auf ein schmales Gebiet begrenzt war. Der Resonator stand dabei in einem Abstand von 450 cm vom Oszillator. Reflexionen von Holzstativen, Fernrohr, Induktorium usw. (vgl. p. 1539) konnten nur innerhalb eines Abstandes von 50 cm beobachtet werden.

Eine besonders kräftige Strahlung von den elektrischen Leitungen, die den Wänden entlang liefen, auch wenn diese Leitungen parallel mit dem Resonator gingen, konnte nicht nachgewiesen werden. Hierfür waren die Reflexionen der Wände zu stark.

Es ist daher bei Arbeiten mit freien Hertzschen Wellen viel notwendiger, ein Arbeitszimmer von großen Dimensionen zu haben als eines, das völlig frei von allen Metallgegenständen ist.

Erklärung der Deformationen der Resonanzkurven.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß die Schwingungen des Resonators nicht nur durch die Welle, die direkt von O nach R geht, hervorgerufen werden, sondern daß der Schwingungszustand des Resonators in einer verwickelten Weise auch durch die Wellen, die von den begrenzenden Flächen des Zimmers reflektiert sind, bestimmt wird. Betrachten wir z. B. die Kurven Fig. 7, so finden wir, wie diese nach dem Störungsgebiet zu, das um $O - R = 209$ liegt, immer mehr von der theoretischen Form abweichen, je näher sie diesem Störungszentrum liegen. Ganz dasselbe gilt für die in den Störungsgebieten 113, 233 und 437, der 69 cm- O aufgenommenen Kurven.

Sobald aber die Form der Kurven von der theoretischen abweicht, wird das Dekrement fehlerhaft bestimmt, wenn Bjerknes' Formel angewandt wird.

In nachstehender Tabelle sind die Dekrementwerte zusammengestellt, die in verschiedener Höhe α aus den resp. Kurven nach Bjerknes' Formel erhalten werden ($\alpha_{\max} = 100$).

Einige Kurven geben also ein kleineres Dekrement um die Spitze als gegen die Basis, bei anderen sind die Verhältnisse

die umgekehrten. Dieser Gang im Dekrement ist bei verschiedenen Kurven auch ungleich scharf ausgesprochen.

O	Nr.	$\frac{a}{O - R}$	90	80	70	60
69	1	110	0,48	0,61	0,57	0,60
	2	140	0,60	0,57	0,57	0,58
	3	180	0,40	0,41	0,42	0,44
		190				
		$a = 100; b = 100$	0,54	0,51	0,50	0,52
51,4	4	257	0,74	0,65	0,62	0,59
	5	309	0,37	0,45	0,52	0,57
	1	98	0,62	0,63	0,61	0,63
	2	149	0,69	0,62	0,60	0,60
	3	[204	0,85	0,97	0,94	1,09]
	4	247	0,52	0,54	0,58	0,60
	5	343	0,59	0,585	0,58	0,57

Wir wollen nun versuchen, eine Erklärung für die oben gefundenen Deformationen der Resonanzkurven zu geben, um dadurch auch die fehlerhaften Dekrementsbestimmungen zu erläutern.

Wir nehmen an, daß die Welle vom Oszillator die Form einer gedämpften Sinusschwingung hat, also $e^{-at} \sin(nt + \varphi)$. Ein solcher Ausdruck läßt sich aber durch ein Fouriersches Integral darstellen.¹⁾

$$e^{-at} \sin(nt + \varphi) = \int_0^{\infty} \varphi(z) \sin(z t + \psi) dz.$$

Mathematisch gesehen kann also eine gedämpfte Sinusschwingung immer durch eine unendliche Reihe ungedämpfter Schwingungen von unendlich nahe aufeinander folgenden Schwingungszahlen ersetzt werden. Man kann auch sagen, daß der Oszillator ein Spektrum von Wellen aussendet, die um eine Hauptschwingungszahl (N) geordnet sind. Da der Resonator Dämpfung hat, können wir auch für ihn eine spektrale Zerteilung der von ihm ausgehenden gedämpften Welle annehmen.

Die Intensität der Schwingung im Resonator hängt also sowohl von der Intensitätsverteilung in dem Oszillator ausgestrahlten Spektrum als von der Intensitätsverteilung in dem Eigenspektrum des Resonators ab.²⁾

1) Vgl. A. Garbasso, Atti Acc. Sc. Torino. 30. p. 189. 1894-95.

2) K. F. Lindmann, Ann. d. Phys. 38. p. 523. 1912.

Der Resonator muß deshalb in die lebhaftesten Schwingungen geraten, wenn O und R ungefähr dieselben Hauptschwingungszahlen haben. Würde dagegen durch irgendeinen Anlaß die Hauptschwingung der Welle vom Oszillator abgeschwächt und z. B. eine Nebenschwingung verstärkt sein, so kann der Resonator nicht länger maximale Stromstärke für die Hauptschwingungszahl des Oszillators zeigen, sondern wird es eventuell für eine andere Schwingungszahl in der Nähe der verstärkten Nebenschwingung tun.

Hat diese Betrachtungsweise auch physikalisch gesehen, irgendwelche Berechtigung, so muß die Intensitätskurve, wenn R auf eine Schwingungszahl n , die von der Hauptschwingungszahl N verschieden ist, abgestimmt wird, periodisch auftretende Maxima- und Minimagebiete infolge der Interferenz zwischen der direkten und indirekten Welle aufweisen. Diese Maxima und Minima würden dann der Wellenlänge, auf die der Resonator zurzeit abgestimmt ist, entsprechen.

Wäre das Spektrum des Oszillators von konstanter Intensität, so würden alle R diese Erscheinung gleich deutlich zeigen. Da aber die Intensitätsverteilung im Spektrum des Oszillators einer nadelförmigen Kurve folgt, müssen Maxima und Minima, wenn n und N sehr verschieden sind, schwach ausgebildet und beträchtlich verschoben werden.

In Fig. 13 sind fünf Intensitätskurven für $R = 42, 46, 52, 58, 64$ und $O = 51,4$ cm dargestellt. Sie sind aus den Resonanzkurven Fig. 7 dadurch erhalten, daß die Ordinaten der letzteren auf den Wert reduziert wurden, den die Intensitätskurve Fig. 8 für $R = 52$ und den zugehörigen Abstand $O - R$ ergab. In der Tat zeigt auch Fig. 13 für die Nebenschwingungen periodische Intensitätskurven. Die berechneten Maxima und Minima sind durch Pfeile angegeben, sie stimmen recht gut mit den gefundenen überein.

Wir wollen deshalb auch der Erklärung der Abweichungen der Resonanzkurven von der theoretischen diese Betrachtungsweise zugrunde legen.

In den Figg. 4, 5 u. 7 ist durch Pfeile angegeben, für welche Resonatorlänge der Phasenunterschied zwischen der direkten und der reflektierten Welle $0, 2\pi$ usw. ($m_1, m_2 \dots$), $\pi, 3\pi \dots$ ($M_1, M_2 \dots$) und $\pi/2, 3\pi/2 \dots$ (n) ist.

In der Kurve Fig. 4, Nr. 1 liegt ein Minimum m bei

$R=66$. Die Spitze ist deshalb nach den größeren Wellenlängen hin verschoben. Es ist wohl möglich, daß die obenerwähnte Wechselwirkung zwischen O und R noch in diesem Abstand ($O - R = 110$) vorhanden ist und auch die Kurve kompliziert,

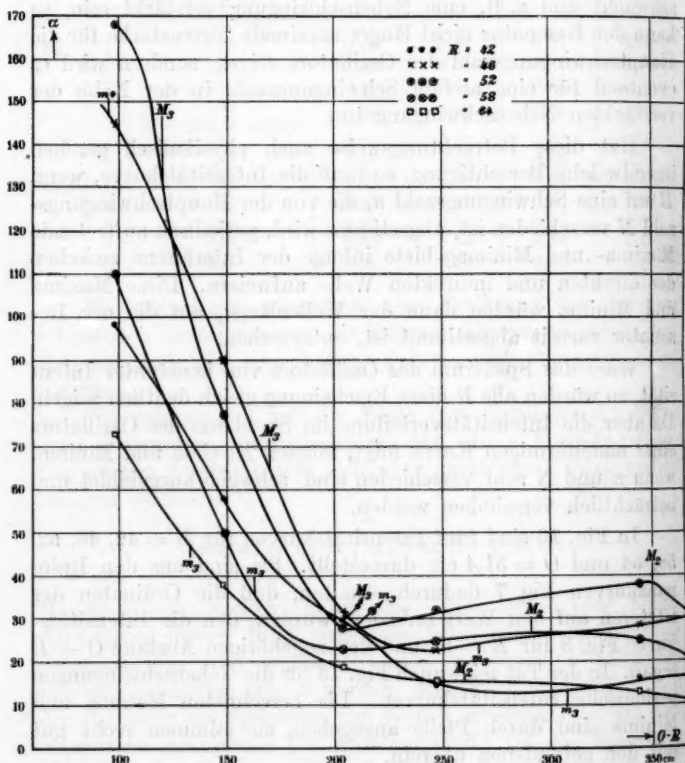


Fig. 13.

In Nr. 2 ist ein m bei $R = 64$. Die Spitze ist noch nach den größeren Wellenlängen hin verschoben und außerdem zu breit. Nr. 3 hat Maximum und Minimum von der Spitze weit entfernt. Diese hat also annäherungsweise eine normale Lage ($R = 67$). In der Kurve Nr. 4, Fig. 5, liegt ein M bei 64. Daraus folgt, daß die Kurve, die ihre Spitze bei 67 haben soll,

diese verbreitert und nach den kürzeren Wellenlängen hin verschoben erhält. Nr. 5 hat ein M bei $R = 57$. Deshalb wird die Spitze der Resonanzkurve nach dieser Resonatorlänge hin verschoben.

Dieselbe Betrachtungsweise, die wir nun auf die Resonanzkurven des 69 cm-Oszillators angewandt haben, gibt auch eine befriedigende Erklärung für die Deformationen in denen des 51,4 cm-Oszillators (siehe Fig. 7).

Je näher an O die Resonanzkurve aufgenommen worden ist, und je kleiner λ ist, desto undeutlicher wird die Einwirkung der indirekten Welle, da ihre Intensität wie $1/r^2$ abnimmt und die direkte Welle schon während einer immer größeren Zahl von Schwingungen gewirkt hat, ehe die indirekte Welle bei R angekommen ist. Wir können jedoch noch für $O - R = 98$, $O = 51,4$ cm eine deutliche, wenn auch geringe Einwirkung auf das Dekrement um $\alpha = 80$, wo ein M liegt, konstatieren.

Wie wird nun die Dekrementsbestimmung ausfallen, die an einer Resonanzkurve ausgeführt wird, die mit einer der meinigen ähnlichen Apparatanordnung aufgenommen worden ist?

1. Liegt ein Maximum M in der Nähe der Hauptschwingungszahl N , ohne jedoch mit ihr zusammenzufallen, so wird die Spitze breit, nach M verschoben und gehoben. Daher wird das Dekrement groß gegen die Spitze zu, nimmt aber nach unten hin ab. Vgl. O 69, Nr. 4; O 51,4, Nr. 2 u. 5.

2. Liegt ein Minimum (m) nahe bei N , so wird die Spitze von dem Minimum nach dem Maximum hin verschoben, das N am nächsten liegt. Die Resonanzkurve wird deshalb hinabgedrückt und abgeplattet, so daß das Dekrement nach unten zu groß wird. Nach oben zu kann die Kurve schmal sein infolge der Bildung einer Nebenspitze, und deshalb dort ein zu kleines Dekrement liefern. Vgl. O 69, Nr. 1; O 51,4, Nr. 3 u. 4.

3. Liegt ein M weit von der Spitze und ein n auf der anderen Seite von N , so wird die Spitze schmal, etwas gehoben und nach M verschoben. Das Dekrement wird deshalb zu klein, besonders in dem spitzen Teile der Kurve und nimmt nach unten zu. Vgl. O 69, Nr. 3 u. 5.

4. Liegt ein m weit von der Spitze und ein n auf der anderen Seite von N , so wird die Spitze niedergedrückt und nach

M verschoben. Die eine Seite der Kurve wird steil, die andere langsam abfallend. Das Dekrement wird im allgemeinen zu groß ausfallen. Vgl. O 69, Nr. 2. Dieser Fall geht natürlich leicht in den vorhergehenden über.

Hiermit haben wir also die Ursache dafür erläutert, daß Resonanzkurven von sehr wechselnder Form und verschiedenem Dekrement erhalten werden, je nach der verschiedenen Aufstellung des Oszillators und des Resonators im Arbeitszimmer.

Diese Darstellung hat jedoch nur die Hauptzüge der Resultate geben können, die eine mathematische Behandlung der vorliegenden Frage liefern würde. Die Genauigkeit, die man durch diese erreichen würde, wird jedoch von der Übersichtlichkeit der hier verwendeten Betrachtungsweise aufgewogen.

Ist der Oszillator und der Resonator oder nur der Resonator wenig gedämpft, so müssen diese Deformationen weit größer werden. Es ist also auch deshalb vorteilhaft (vgl. oben p. 1533) mit einem stark gedämpften Meßresonator zu arbeiten.

Die Störungen, die wir hier studiert haben, bewirken also, daß das Dekrement bald zu groß, bald zu klein wird. Die Kurven Nr. 2 und Nr. 3, Fig. 4 z. B. repräsentieren zwei Fälle, wo die halbe Summe der Dekremente leidlich konstant in verschiedener Höhe der Resonanzkurve ist, die eine aber 0,42, die andere 0,57 beträgt. Die halbe Summe der Strahlungsdekremente allein würde nach Abrahams Formel berechnet 0,43 betragen.

In den erörterten Fehlerquellen haben wir wahrscheinlich eine mitwirkende Ursache dafür zu erblicken, daß die älteren Dämpfungsbestimmungen der Hertzschen Wellen oft zweifellos fehlerhaft sind.

Ich will z. B. nur an die Bestimmungen des Dekrements eines stabförmigen Leiters erinnern, die Kiebitz und Conrat ausgeführt haben. Kiebitz¹⁾ fand durch seine Versuche das Dekrement eines solchen gleich 1,2 statt 0,37, Conrat²⁾ das eines anderen gleich 0,28 statt 0,30. Lagergren³⁾ bestimmte das Strahlungsdekrement eines geschlossenen Resonators und

1) F. Kiebitz, l. c.

2) F. Conrat, l. c., p. 687.

3) S. Lagergren, Wied. Ann. 61. p. 309 ff. 1898.

kam zu Resultaten, die sehr unwahrscheinlich erscheinen und möglicherweise auf eben diese Störungen zurückzuführen sind.

Diese Störungen können auch zu Fehlern in den Wellenlängenbestimmungen nach der Hertz'schen Methode Anlaß geben. Denn solche Bestimmungen werden so ausgeführt, daß der Meßresonator zuerst auf den Oszillator abgestimmt wird, wonach die Interferenzkurve mit diesem Resonator abgemessen wird. Ist dann der Resonanzpunkt durch die Störungen etwas verschoben, was, wie wir oben gesehen haben, oft zutrifft, so werden auch die Bäuche und Knoten der Interferenzkurve in den Abständen vom Spiegel liegen, die nicht der Hauptwellenlänge des Oszillators, sondern einer anderen Wellenlänge entsprechen (wegen der multiplen Resonanz).

Zusammenfassung.

1. Ein Oszillator von neuerem Typus für kurze Hertz'sche Wellen ist konstruiert worden. Die Funken schlagen zwischen ebenen Silberelektroden in kleinem Abstände, in alkoholgesättigter Wasserstoffatmosphäre über. Die ausgestrahlte Energie ist groß und die Strahlung konstant.

2. Eine Untersuchung ist über den Einfluß einiger Gase und Gasmischungen auf die Aktivität des Funkens ausgeführt worden. Dabei hat sich ergeben, daß diese Funken (Löschfunken) für gewisse Gasmischungen weit aktiver sind als für die reinen Komponenten der Mischung.

3. Frühere Forschungen haben ergeben, daß das Strahlungsdekrement eines offenen Oszillators nicht mit einem Resonatorkreise, der nahe am Oszillator liegt, bestimmt werden darf, weil das Dekrement dann zu groß ausfällt. Meines Erachtens ist dies auf die Bildung einer Art gekoppelter Schwingungen zurückzuführen.

4. Bei größerem Abstand tritt jedoch eine Fehlerquelle auf, die bisher wenig beachtet worden ist, nämlich die Reflexionen der Wellen an den begrenzenden Flächen des Raumes. Ist der Oszillator horizontal, so sind Fußboden und Decke die wichtigsten spiegelnden Flächen. Ihr Einfluß zeigt sich unter anderem in periodischen Schwankungen der Intensitätsverteilung der Strahlung auf der Mittellinie des Oszillators, in konstanter Höhe über dem Fußboden.

5. Meine Untersuchungen zeigen nun, wie diese Störungen in verwickelter Weise die Resonanzkurven deformieren und

verursachen, daß das Dekrement bald zu groß, bald zu klein ausfallen kann, je nach der speziellen Aufstellung der Schwingungskreise. Diese Störungen sind auch zu erkennen, wenn der Oszillator und der Resonator einander ziemlich nahe und von Fußboden und Decke weit entfernt sind.

6. In den Bestimmungen der Wellenlänge, die sich auf Resonanzkurven gründen, können diese Störungen gleichfalls beträchtliche Fehler verursachen.

7. Wird die Strahlung von Oszillator und Resonator als spektral betrachtet, so sind die Deformationen der Resonanzkurven im einzelnen leicht erklärlich.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht dem Präfekten des Instituts, Hrn. Prof. Granqvist, meinen ergebenen Dank auszusprechen für die Anregung zu diesen Untersuchungen, sowie für zahlreiche gütige Unterstützungen während deren Ausführung.

Upsala, Physik. Inst. der Univ., Juni 1913.

(Eingegangen 18. Oktober 1913.)

25. Über den Temperatureinfluß bei den Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen;

von M. v. Laue.

Der große Fortschritt, welchen Hrn. Debyes Arbeiten über den Einfluß der Wärmebewegung¹⁾ der Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen gebracht haben, veranlaßt uns, auf zwei schon früher in dieser Zeitschrift behandelte Fragen zurückzukommen; und zwar sollen in Hinblick auf den Temperatureinfluß erweitert werden einmal die Theorie der Fleckenform²⁾, sodann die Betrachtungen über den Einfluß hemiedrischer Strukturen.³⁾ Da die in beiden Fällen vorkommenden Rechnungen ganz nach dem von Debye gebrauchten Schema verlaufen, so können wir uns in allen schon dort erörterten Punkten einigermaßen kurz fassen.

1. Die Form der Interferenzflecke.

Wir beschränken uns wie früher auf die Durchstrahlung eines einfachen kubischen Rauggitters parallel einer Würfelkante. Bedeutet wie früher R' den Abstand der Antikathode vom Kristall, R den unendlich großen Abstand des Aufpunktes vom Kristall, und sind x, y, z die Koordinaten eines der bestrahlten Atome, so ist nach Gleichung (1) a. a. O. die resultierende Schwingung im Aufpunkt

$$\psi(\alpha, \beta) \frac{e^{ik(R+R')}}{RR'} \sum e^{ik \left(x\alpha + y\beta + z(\gamma-1) - \frac{1}{2} \frac{x^2 + y^2}{R'} \right)}.$$

Da aber im Gegensatz zu früher die Atome nicht mehr in den Rauggitterpunkten liegen, sondern aus ihnen um Strecken ver-

1) P. Debye, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 15. p. 738. 1913. Wir benutzen im wesentlichen die gleichen Bezeichnungen wie dort, nur daß x die Boltzmannsche Konstante, k dagegen $2\pi/\lambda$ bedeutet.

2) M. Laue u. F. Tank, Ann. d. Phys. 41. p. 1003. 1913.

3) M. Laue, Ann. d. Phys. 41. p. 989. 1913, erster Zusatz.

rückt sind, deren Komponenten ξ, η, ζ sein mögen, so sind hier die Koordinaten des Atoms m_1, m_2, m_3

$$x_{m_1 m_2 m_3} = m_1 a + \xi_{m_1 m_2 m_3},$$

$$y_{m_1 m_2 m_3} = m_2 a + \eta_{m_1 m_2 m_3},$$

$$z_{m_1 m_2 m_3} = m_3 a + \zeta_{m_1 m_2 m_3}$$

zu setzen, so daß

$$\begin{aligned} \left(x\alpha + y\beta + z(\gamma - 1) - \frac{1}{2} \frac{x^2 + y^2}{R'} \right)_{m_1 m_2 m_3} &= \alpha (m_1 \alpha + m_2 \beta + m_3 (\gamma - 1)) \\ &\quad - \frac{a^2}{2R'} (m_1^2 + m_2^2) + \left[\xi \left(\alpha - m_1 \frac{a}{R'} \right) + \eta \left(\beta - m_2 \frac{a}{R'} \right) \right. \\ &\quad \left. + \zeta (\gamma - 1) - \frac{\xi^2 + \eta^2}{2R'} \right]_{m_1 m_2 m_3} \end{aligned}$$

wird. Setzen wir dies in den Ausdruck für die resultierende Schwingung ein, und multiplizieren wir ihn mit dem ihm konjugiert komplexen, so finden wir für die Intensität

$$\begin{aligned} J &= \frac{|V|^2}{(R R')^3} \sum_{m_1 m_2 m_3} \sum_{m_1' m_2' m_3'} e^{i k a \left[(m_1 - m_1') \alpha + (m_2 - m_2') \beta + (m_3 - m_3') (\gamma - 1) \right.} \\ &\quad \left. - \frac{a}{2R'} [(m_1^2 - m_1'^2) + (m_2^2 - m_2'^2)] \right]} \\ &\quad \times e^{i k \left\{ \xi_{m_1 m_2 m_3} \left(\alpha - m_1 \frac{a}{R'} \right) - \xi_{m_1' m_2' m_3'} \left(\alpha - m_1' \frac{a}{R'} \right) + \eta_{m_1 m_2 m_3} \left(\beta - m_2 \frac{a}{R'} \right) \right.} \\ &\quad \left. - \eta_{m_1' m_2' m_3'} \left(\beta - m_2' \frac{a}{R'} \right) + (\zeta_{m_1 m_2 m_3} - \zeta_{m_1' m_2' m_3'}) (\gamma - 1) \right.} \\ &\quad \left. - \frac{1}{R R'} (\xi_{m_1 m_2 m_3}^2 - \xi_{m_1' m_2' m_3'}^2 + \eta_{m_1 m_2 m_3}^2 - \eta_{m_1' m_2' m_3'}^2) \right\}}. \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Systems der ξ, η, ζ ist nach Debye

$$\begin{aligned} w \prod_{m_1 m_2 m_3} d\xi_{m_1 m_2 m_3} d\eta_{m_1 m_2 m_3} d\zeta_{m_1 m_2 m_3} \\ = C e^{-\frac{f}{\pi T}} \sum_{m_1 m_2 m_3} e^{\eta_{m_1 m_2 m_3}} \prod_{m_1 m_2 m_3} d\xi_{m_1 m_2 m_3} d\eta_{m_1 m_2 m_3} d\zeta_{m_1 m_2 m_3}; \\ (\varrho^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2). \end{aligned}$$

Der Wert der Konstanten C ist

$$C = \left(\frac{f}{2\pi \pi T} \right)^{12 M_1 M_2 M_3};$$

denn da $2M_1$ in der Richtung der einen Würfelkante nebeneinander liegende Atome nach unseren früheren Annahmen bestrahlt werden, und die Zahlen $2M_2$ und $2M_3$ entsprechende Bedeutungen haben, ist $8M_1 M_2 M_3$ (statt N bei Debye) die Gesamtzahl der bestrahlten Atome. Wie bei Debye ist T

die absolute Temperatur und f das Maß für die quasielastische Kraft $f\varrho$, welche ein Atom an seine Ruhelage bindet. Die mittlere Intensität ist:

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{J} &= \int_{-\infty}^{+\infty} J w \prod d\xi_{n_1 n_2 n_3} d\eta_{n_1 n_2 n_3} d\zeta_{n_1 n_2 n_3} \\ &= \frac{|\Psi|^2}{(R R')^3} \sum_{m_1 m_2 m_3} \sum_{m_1' m_2' m_3'} K_{m_1 m_2 m_3 m_1' m_2' m_3'} \\ &\quad \times e^{ik\alpha[(m_1 - m_1')\alpha + (m_2 - m_2')\beta + (m_3 - m_3')(\gamma - 1) - \frac{\alpha}{2R}(m_1^2 - m_1'^2 + m_2^2 - m_2'^2)]}, \end{aligned} \right.$$

wobei zu setzen ist:

$$\begin{aligned} K_{m_1 m_2 m_3 m_1' m_2' m_3'} &= C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{f}{\kappa T} \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{\vartheta_{n_1 n_2 n_3}}} \\ &\quad \times e^{ik \left[\xi_{m_1 m_2 m_3} \left(\alpha - \frac{m_1 \alpha}{R'} \right) - \xi_{m_1' m_2' m_3'} \left(\alpha - \frac{m_1' \alpha}{R'} \right) - \frac{\xi_{m_1 m_2 m_3}^2 - \xi_{m_1' m_2' m_3'}^2}{2 R'} \right]} \\ &\quad \times e^{ik \left[\eta_{m_1 m_2 m_3} \left(\beta - \frac{m_2 \alpha}{R'} \right) - \eta_{m_1' m_2' m_3'} \left(\beta - \frac{m_2' \alpha}{R'} \right) - \frac{\eta_{m_1 m_2 m_3}^2 - \eta_{m_1' m_2' m_3'}^2}{2 R'} \right]} \\ &\quad \times e^{ik[(\xi_{m_1 m_2 m_3} - \xi_{m_1' m_2' m_3'}) (\gamma - 1)]} \prod_{n_1 n_2 n_3} d\xi_{n_1 n_2 n_3} d\eta_{n_1 n_2 n_3} d\zeta_{n_1 n_2 n_3}. \end{aligned}$$

Der letzte Ausdruck hat den Wert 1, wenn $m_1 = m_1'$, $m_2 = m_2'$, $m_3 = m_3'$ ist; sonst zerfällt er in vier Faktoren, von denen der erste gleich C , der vierte gleich

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{f}{\kappa T} \sum_{n_1 n_2 n_3} \xi_{n_1 n_2 n_3}^2} e^{ik[(\xi_{m_1 m_2 m_3} - \xi_{m_1' m_2' m_3'}) (\gamma - 1)]} \prod d\xi_{n_1 n_2 n_3}$$

ist und nach Debye den Wert

$$\left(\frac{2\pi \kappa T}{f} \right)^{4 M_1 M_2 M_3} e^{-\frac{\kappa T}{f} k^2 (\gamma - 1)^2}$$

hat. Der zweite Faktor aber lautet

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{f}{\kappa T} \sum_{n_1 n_2 n_3} \xi_{n_1 n_2 n_3}^2} e^{ik \left[\xi_{m_1 m_2 m_3} \left(\alpha - \frac{m_1 \alpha}{R'} \right) - \xi_{m_1' m_2' m_3'} \left(\alpha - \frac{m_1' \alpha}{R'} \right) \right.} \\ &\quad \left. - \frac{\xi_{m_1 m_2 m_3}^2 - \xi_{m_1' m_2' m_3'}^2}{2 R'} \right]} \\ &\quad \times \prod d\xi_{n_1 n_2 n_3}; \end{aligned}$$

in ihm liefert die Ausführung aller Integrationen außer denen nach $\xi_{m_1 m_2 m_3}$ und $\xi_{m_1' m_2' m_3'}$ $(8 M_1 M_2 M_3 - 2)$ mal den Faktor

$\left(\frac{2\pi \kappa T}{f}\right)^{\frac{1}{2}}$, die beiden noch übrig bleibenden Integrationen fügen die Faktoren

$$\left(\frac{2\pi \kappa T}{f}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{k^2 \left(\alpha - \frac{m_1 \alpha}{K'}\right)^2}{2 \left(\frac{f}{\kappa T} - \frac{ik}{K'}\right)}}$$

und

$$\left(\frac{2\pi \kappa T}{f}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{k^2 \left(\alpha - \frac{m_1' \alpha}{K'}\right)^2}{2 \left(\frac{f}{\kappa T} + \frac{ik}{K'}\right)}}$$

hinzu, so daß das ganze Integral, wenn man im Exponenten Summanden mit K'^{-2} (wie bisher) vernachlässigt, den Wert erhält:

$$\left(\frac{2\pi \kappa T}{f}\right)^4 M_1 M_2 M_3 e^{-\frac{\kappa T}{f} k^2 \alpha \left(\alpha - (m_1 + m_1') \frac{\alpha}{K'}\right)}.$$

Der dritte der Faktoren von $K_{m_1 m_2 m_3 m_1' m_2' m_3'}$ berechnet sich analog zu

$$\left(\frac{2\pi \kappa T}{f}\right)^4 M_1 M_2 M_3 e^{-\frac{\kappa T}{f} k^2 \beta \left(\beta - (m_2 + m_2') \frac{\alpha}{K'}\right)},$$

sodaß schließlich

$$(2) \quad K_{m_1 m_2 m_3 m_1' m_2' m_3'} = e^{-\frac{\kappa T}{f} k^2 \left[\alpha^2 + \beta^2 + (\gamma - 1)^2 - \frac{\alpha}{K'} [(m_1 + m_1') \alpha + (m_2 + m_2') \beta] \right]}.$$

In Gleichung (1) ist also, wenn $m_1 = m_1'$, $m_2 = m_2'$, $m_3 = m_3'$ ist, $K = 1$, sonst gleich dem Ausdruck (2) zu setzen.

Im folgenden berechnen wir nun die Summe in (1) ganz wie Debye. Wir nehmen zunächst diejenigen Summanden heraus, für welche $m_1 = m_1'$ usw. ist; sie liefern $8 M_1 M_2 M_3$ mal den Faktor 1. Sodann fügen wir zu der Summe alle diese Glieder wieder hinzu, aber versehen mit dem Ausdruck (2) als Faktor. So entsteht die Summe

$$(3) \quad \left\{ e^{-\frac{\kappa T}{f} k^2 [\alpha^2 + \beta^2 + (\gamma - 1)^2]} \sum_{m_1 m_2 m_3} \sum_{m_1' m_2' m_3'} e^{\frac{\kappa T \alpha}{f K'} k^2 [(m_1 + m_1') \alpha + (m_2 + m_2') \beta]} \right. \\ \left. \times e^{ik \alpha [(m_1 - m_1') \alpha + (m_2 - m_2') \beta + (m_3 - m_3') (\gamma - 1) - \frac{\alpha}{2 K'} (m_1^2 - m_1'^2 + m_2^2 - m_2'^2)]}, \right.$$

welche den absoluten Wert von

$$(3a) \quad e^{-\frac{\kappa T}{2f} k^2 [\alpha^2 + \beta^2 + (\gamma - 1)^2]} S_1 \cdot S_2 \cdot S_3$$

darstellt, wobei

$$(4) \quad \begin{cases} S_1 = \sum_{m_1} e^{k^2 \frac{\kappa T \alpha \alpha}{f R'} m_1} \cdot e^{i k a \left(m_1 \alpha - \frac{m_1^2 \alpha}{2 R'} \right)}, \\ S_2 = \sum_{m_2} e^{k^2 \frac{\kappa T \alpha \beta}{f R'} m_2} \cdot e^{i k a \left(m_2 \beta - \frac{m_2^2 \alpha}{2 R'} \right)}, \\ S_3 = \sum_{m_3} e^{i k a (\gamma - 1) m_3} \end{cases}$$

zu setzen ist. Zur Berechnung von J sind schließlich noch die soeben hinzugefügten Glieder vom Gesamtbetrage

$$2 M_3 e^{-\frac{\kappa T}{f} k^2 [\alpha^2 + \beta^2 + (\gamma - 1)^2]} \sum_{m_1 m_2} e^{\frac{2 \kappa T \alpha}{f R'} k^2 (m_1 - m_2)}$$

wieder abzuziehen. Für die Interferenzerscheinung kommt nur der zweite der hingeschriebenen Summanden, der Ausdruck (3), in Betracht, die beiden anderen ergeben unregelmäßig zerstreute Strahlung.

In dem Interferenzterm (3a) haben sich nach (4) und Gleichung (1) der früheren Arbeit nur die Summen S_1 und S_2 geändert. Trotzdem können wir sie genau wie früher durch

Fouriersche Zerlegung der Funktion $e^{-i k \frac{m_1^2 \alpha^2}{2 R'}}$ umformen in

$$S_1 = \sum_{-\infty}^{+\infty} C_\nu \sum_{-M_1}^{M_1-1} e^{\frac{k^2 \kappa T \alpha \alpha}{f R'} m_1} \cdot e^{i m_1 \left(k a \alpha + \frac{\nu \pi}{M_1} \right)};$$

die C_ν sind die Koeffizienten der Fourierschen Reihe. Die letzte Summe nach m_1 hat nun den absoluten Wert

$$(5) \quad \sqrt{\frac{s^{-2 M_1} 1 + s^{4 M_1} - 2 s^{2 M_1} \cos(2 M_1 k a \alpha)}{1 + s^2 - 2 s \cos\left(k a \alpha + \frac{\nu \pi}{M}\right)}} \quad \left(s = e^{\frac{k^2 \kappa T \alpha \alpha}{f R'}} \right),$$

und hieran können wir unmittelbar die Diskussion anschließen. Denn die Zahl $\varepsilon = k^2 \kappa T / f$ ist nach Debyes Schätzungen für Wellenlängen von der Größenordnung 10^{-9} und Zimmertemperatur von der Größenordnung von 10; $|\alpha|$ ist kleiner als 1, R' ist ungefähr = 100 cm und $2 M_1 \alpha$ ist höchstens gleich dem Querschnitt des einfallenden Röntgenstrahlbündels, also

von der Größenordnung 10^{-1} cm (vgl. weiter unten). Unter diesen Umständen kann man in (5) $s^2 M_1$ und erst recht s gleich 1 setzen; d. h. dieser Ausdruck unterscheidet sich in nichts Merklichem von dem Bruch

$$\left| \frac{\sin M_1 k a \alpha}{\sin \frac{1}{2} \left(k a \alpha + \frac{\nu \pi}{M_1} \right)} \right|,$$

den wir früher dafür fanden. Es fällt also, da für die Summe S_2 nach (4) das Entsprechende gilt, abgesehen von dem Debyeschen Temperaturfaktor

$$e^{\frac{\nu T}{f} [\alpha^2 + \beta^2 + (\gamma - 1)^2]}$$

jeder Einfluß der Temperatur aus dem Interferenzglied (3) heraus. Unsere frühere Diskussion des Produktes $S_1 S_2 S_3$, aus welcher wir auf die Länglichkeit der Interferenzflecke schlossen, bleibt somit unverändert bestehen. Die Wärmebewegung hat bei den erreichbaren Temperaturen keinen Einfluß auf die Gestalt der Flecke.

Nun fanden wir früher, daß die Länglichkeit bei wachsender Entfernung der Antikathode vom Kristall weit eher schwindet, als nach der Formel verständlich, wenn man den bestrahlten Teil des Kristalles als einheitliches Raumgitter auffaßt. Wir äußerten damals die Vermutung, daß die Wärmebewegung die Einheitlichkeit stört und so dies Ergebnis erklärt. Jetzt sehen wir, daß sich diese Vermutung nicht bestätigt. Es scheint somit, als wäre der damals benutzte Kristall (Flußspat) ein Konglomerat vieler nicht mit der nötigen Genauigkeit zusammengesetzter Stücke. Zu verwundern wäre das schliesslich nicht, wenn man bedenkt, daß Fehler in der Zusammensetzung von der Größe 10^{-9} cm sich schon erheblich bemerkbar machen müssen.

2. Der Temperatureinfluß bei komplizierteren Strukturen.

Unter der Annahme ruhender Atome konnten wir früher zeigen, daß, falls kompliziertere Strukturen als einfache Raumgitter vorliegen, deren Einfluß auf die Intensität der Interferenzpunkte beschränkt ist, während deren Lage durch genau dieselben Gleichungen bestimmt war, wie beim einfachen Raumgitter. Jetzt soll die Annahme der Ruhe aufgegeben werden.

Um die Formeln nicht gar zu lang werden zu lassen, setzen wir dabei nur zwei Arten von Atomen voraus; die Ruhelagen für die Atome der ersten Art haben die Koordinaten

$$x^0_{m_1 m_2 m_3} = m_1 a_{1x} + m_2 a_{2x} + m_3 a_{3x}$$

usw.,

die Ruhelagen für die zweite Art sind bestimmt durch:

$$x^{0'}_{m_1 m_2 m_3} = x^0_{m_1 m_2 m_3} + r'_x,$$

$$y^{0'}_{m_1 m_2 m_3} = y^0_{m_1 m_2 m_3} + r'_y,$$

$$z^{0'}_{m_1 m_2 m_3} = z^0_{m_1 m_2 m_3} + r'_z.$$

Die Orte der Atome selbst hingegen sind für einen bestimmten Augenblick gegeben durch:

$$x_{m_1 m_2 m_3} = x^0_{m_1 m_2 m_3} + \xi_{m_1 m_2 m_3} \text{ usw.}$$

$$x'_{m_1 m_2 m_3} = x^{0'}_{m_1 m_2 m_3} + \xi'_{m_1 m_2 m_3} \text{ usw.}$$

Haben die Kräfte, welche die Atome an ihre Ruhelage binden, bei der ersten Art den Betrag $f\rho$ ($\rho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$), bei der zweiten $f'\rho'$, so ist die Wahrscheinlichkeit w eines Systems der ξ, ξ' usw.

$$C e^{-\frac{f \sum e^2_{m_1 m_2 m_3} + f' \sum e'^2_{m_1 m_2 m_3}}{2 \pi T}}$$

$$\times \prod d\xi_{m_1 m_2 m_3} d\eta_{m_1 m_2 m_3} d\zeta_{m_1 m_2 m_3} d\xi'_{m_1 m_2 m_3} d\eta'_{m_1 m_2 m_3} d\zeta'_{m_1 m_2 m_3},$$

wobei

$$C = \left(\frac{ff'}{(2\pi \pi T)^3} \right)^{12 M_1 M_2 M_3}$$

ist. Geben nun die Kosinus $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ wie früher die Fortpflanzungsrichtung der einfallenden ebenen Wellen an, so tritt an die Stelle des früheren Ausdrucks (16) für die resultierende Schwingung

$$\begin{aligned} & \frac{e^{-ikR}}{R} \left\{ \Psi(\alpha, \beta) \sum e^{ik[x(\alpha - \alpha_0) + y(\beta - \beta_0) + z(\gamma - \gamma_0)]} \right. \\ & \quad \left. + \Psi'(\alpha, \beta) \sum e^{ik[x'(\alpha - \alpha_0) + y'(\beta - \beta_0) + z'(\gamma - \gamma_0)]} \right\} \\ & = \frac{e^{-ikR}}{R} \sum_{m_1 m_2 m_3} e^{i(m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3)} \\ & \left\{ \Psi(\alpha, \beta) e^{ik[\xi_{m_1 m_2 m_3}(\alpha - \alpha_0) + \eta_{m_1 m_2 m_3}(\beta - \beta_0) + \zeta_{m_1 m_2 m_3}(\gamma - \gamma_0)]} \right. \\ & \quad \left. + \Psi'(\alpha, \beta) e^{ikR'} \cdot e^{ik[\xi'_{m_1 m_2 m_3}(\alpha - \alpha_0) + \eta'_{m_1 m_2 m_3}(\beta - \beta_0) + \zeta'_{m_1 m_2 m_3}(\gamma - \gamma_0)]} \right\}; \end{aligned}$$

die Größen A_1, A_2, A_3 und R' haben dabei ihre frühere Bedeutung

$$A_1 = k[a_{1x}(\alpha - \alpha_0) + a_{1y}(\beta - \beta_0) + a_{1z}(\gamma - \gamma_0)]$$

usw.

$$R' = k[r_x'(\alpha - \alpha_0) + r_y'(\beta - \beta_0) + r_z'(\gamma - \gamma_0)]:$$

Die Intensität erhält infolgedessen, wenn man unter $\bar{\psi}, \bar{\psi}'$ die zu ψ, ψ' konjugiert komplexen Ausdrücke versteht, den Wert

$$J = \frac{1}{K^2} \sum_{m_1 m_2 m_3} \sum_{m_1' m_2' m_3'} U_{m_1 m_2 m_3 m_1' m_2' m_3'} e^{i[(m_1 - m_1')A_1 + (m_2 - m_2')A_2 + (m_3 - m_3')A_3]}$$

wobei

$$(6) \quad \begin{cases} U_{m_1 m_2 m_3 m_1' m_2' m_3'} \\ = |\psi|^2 e^{ik[(\xi_{m_1 m_2 m_3} - \xi_{m_1' m_2' m_3'}) (\alpha - \alpha_0) + \dots + \dots]} \\ + |\psi'|^2 e^{ik[(\xi'_{m_1 m_2 m_3} - \xi'_{m_1' m_2' m_3'}) (\alpha - \alpha_0) + \dots + \dots]} \\ + \psi \bar{\psi}' e^{-iR'} e^{ik[(\xi_{m_1 m_2 m_3} - \xi'_{m_1' m_2' m_3'}) (\alpha - \alpha_0) + \dots + \dots]} \\ + \bar{\psi} \psi' e^{iR'} e^{ik[(\xi'_{m_1 m_2 m_3} - \xi_{m_1' m_2' m_3'}) (\alpha - \alpha_0) + \dots + \dots]} \end{cases}$$

und die zur Beobachtung kommende mittlere Intensität wird

$$J = \frac{1}{K^2} \sum_{m_1 m_2 m_3} \sum_{m_1' m_2' m_3'} K_{m_1 m_2 m_3 m_1' m_2' m_3'} e^{i[(m_1 - m_1')A_1 + (m_2 - m_2')A_2 + (m_3 - m_3')A_3]}$$

wobei

$$K_{m_1 m_2 m_3 m_1' m_2' m_3'} = C \int_{-\infty}^{+\infty} \dots U_{m_1 m_2 m_3 m_1' m_2' m_3'} e^{-\frac{f \sum \varepsilon_{n_1 n_2 n_3}^2 + f' \sum \varepsilon_{n_1' n_2' n_3'}^2}{2\pi T}} \\ \times \prod d\xi_{n_1 n_2 n_3} d\eta_{n_1 n_2 n_3} d\zeta_{n_1 n_2 n_3} d\xi'_{n_1 n_2 n_3} d\eta'_{n_1 n_2 n_3} d\zeta'_{n_1 n_2 n_3}.$$

Dies Integral besteht nach (6) aus vier Summanden, deren jeder genau wie bei Debye zu berechnen ist. Im Fall $m_1 = m_1', m_2 = m_2', m_3 = m_3'$ wird K offenbar gleich

$$|\psi|^2 + |\psi'|^2 + \psi \bar{\psi}' e^{-iR'} + \bar{\psi} \psi' e^{iR'} = |\psi + \psi' e^{iR'}|^2.$$

Im Fall aber, daß von den genannten Zahlenpaaren wenigstens das eine zwei verschiedene Zahlen enthält, findet man den Wert

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} & |\Psi|^2 e^{-\frac{\kappa T}{f} k^2 [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2]} \\ & + |\Psi'|^2 e^{-\frac{\kappa T}{f'} k^2 [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2]} \\ & + (\Psi \bar{\Psi}' e^{i R'} + \Psi' \bar{\Psi} e^{i R'}) e^{-\frac{\kappa T}{2} \left(\frac{1}{f} + \frac{1}{f'} \right) k^2 [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2]} \\ & = |\Psi e^{-\frac{\kappa T}{2f} k^2 [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2]} \\ & \quad + \Psi' e^{i R'} e^{-\frac{\kappa T}{2f'} k^2 [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2]}|^2. \end{aligned} \right.$$

Die Summe für \bar{J} ist nun leicht auszuführen. Die Glieder mit $m_1 = m_1'$, $m_2 = m_2'$, $m_3 = m_3'$ liefern für sich allein den Betrag

$$\frac{|\Psi + \Psi' e^{i R'}|^2}{R^2} 8 M_1 M_2 M_3.$$

Addiert und subtrahiert man dieselben Glieder, indem man aber den Faktor $|\Psi + \Psi' e^{i R'}|^2$ durch den Ausdruck (7) ersetzt, so findet man als den Summanden von \bar{J} , welcher die Interferenzerscheinung bestimmt

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{R^2} \left| \Psi e^{-\frac{\kappa T}{2f} k^2 [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2]} \right. \\ & \quad \left. + \Psi' e^{i R'} e^{-\frac{\kappa T}{2f'} k^2 [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2]} \right|^2 \\ & \times \frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \cdot \frac{\sin^2 M_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2} \cdot \frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3}. \end{aligned} \right.$$

Der Unterschied gegen früher besteht allein darin, daß jede der Richtungsfunktionen Ψ noch mit dem derselben Atomart zugehörigen Debyeschen Temperaturfaktor

$$e^{-\frac{\kappa T}{2f} k^2 [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2]}$$

multipliziert auftritt; der Gang der Rechnung zeigt, daß dies auch bei mehr als zwei Atomarten richtig bleibt. Der in (8) vor den drei Sinusbrüchen stehende Faktor läßt sich auch hier als Interferenzeffekt zwischen den verschiedenen Teilen desselben Gitterelementes auffassen; er beeinflußt nicht die Lage, nur die Intensität der Interferenzmaxima. Sind alle

auf tretenden Teile eines Gitterelementes gleichwertig, so vereinfacht er sich zu

$$e^{-\frac{\kappa T}{f} k^2[(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2]} |\Psi|^2 |1 + e^{i k'} + e^{i k''} + \dots|^2.$$

Die an anderem Orte veröffentlichte Rechnung über die Schraubenstruktur des Quarzes (bei dem dieser Fall vorliegt) und ihre Beeinflussung des Interferenzbildes¹⁾ bleibt somit vollständig erhalten.

Es sei bei dieser Gelegenheit gestattet, auf eine mir wichtig scheinende Umformung des Debyeschen Temperaturfaktors hinzuweisen, die mir übrigens in Beschränkung auf das reguläre Kristallsystem schon Hr. Sommerfeld persönlich mitgeteilt hat. Wie an anderer Stelle gezeigt²⁾, lassen sich die Bedingungen für die Lage eines Interferenzmaximums zweckmäßig in vektorieller Form

$$\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \mathfrak{h}$$

schreiben. Der Einheitsvektor \mathfrak{s}_0 hat dabei die Richtung des einfallenden Strahles, somit die Komponenten $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$, der Einheitsvektor \mathfrak{s} die des abgebeugten, somit die Komponenten α, β, γ , so daß

$$(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2 = (\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)^2 = \mathfrak{h}^2$$

ist. Der Vektor \mathfrak{h} hingegen ist definiert durch die Forderungen:

$$(a_1 \mathfrak{h}) = h_1 \lambda, \quad (a_2 \mathfrak{h}) = h_2 \lambda, \quad (a_3 \mathfrak{h}) = h_3 \lambda$$

und hieraus folgt, da $(a_1 \mathfrak{h}) = |\mathfrak{h}| a_{1\mathfrak{h}}$ ist,

$$|\mathfrak{h}| = \frac{h_1 \lambda}{a_{1\mathfrak{h}}} = \frac{n \eta_1 \lambda}{a_{1\mathfrak{h}}} = \frac{n \eta_2 \lambda}{a_{2\mathfrak{h}}} = \frac{n \eta_3 \lambda}{a_{3\mathfrak{h}}},$$

wobei n den größten gemeinsamen Teiler der ganzen Zahlen h_1, h_2, h_3 darstellt. Nun hat sich aber a. a. O. zeigen lassen, daß

$$\frac{a_{1\mathfrak{h}}}{\eta_1} = \frac{a_{2\mathfrak{h}}}{\eta_2} = \frac{a_{3\mathfrak{h}}}{\eta_3} = d$$

der Abstand zweier Netzebenen des Raumgitters ist, an welchen

1) M. v. Laue u. F. Tank, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. 1913. (Im Erscheinen begriffen.)

2) M. v. Laue, Physik. Zeitschr. 14. p. 1075. 1913.

der abgebeugte Strahl scheinbar gespiegelt ist. Somit wird der Temperaturfaktor

$$e^{-\frac{\pi T}{f} k^2 [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2]} = e^{-\frac{4\pi^2 \pi T}{f} \frac{n^2}{d^2}}.$$

Da nun nach einem bekannten Satze der Kristallographie d zur Dichte proportional ist, mit welcher die betreffende Netzebene mit Atomen belegt ist, so zeigt dieser Ausdruck, daß die dichter belegten Netzebenen in ihrem Reflexionsvermögen durch die Wärmebewegung gegenüber den weniger dicht belegten bevorzugt sind. Damit findet ein schon früher von Hrn. W. L. Bragg geäußelter Gedanke seine theoretische Begründung. Zugleich sieht man, daß von den verschiedenen Wellenlängen, welche zur Spiegelung kommen können, die längste, für welche das Interferenzmaximum von der ersten Ordnung ($n = 1$) ist, den anderen gegenüber bevorzugt wird, was ja mit den von Hrn. Debye selbst gezogenen Folgerungen übereinstimmt. Freilich macht sich diese Bevorzugung nur bemerkbar, wenn die Temperatur T so groß ist, daß $e^{-\frac{4\pi^2 \pi T}{f d^2}}$ merklich kleiner als 1 ist.

Zürich, Oktober 1913.

(Eingegangen 18. Oktober 1913.)

26. *Zur Relativedynamik des homogenen Körpers;
von K. Schaposchnikow.*

In diesen Zeilen möchte ich auf den Widerspruch aufmerksam machen, der zwischen der Planckschen¹⁾ und der Laueschen²⁾ Dynamik vorhanden ist. Hr. Planck betrachtet den im System $K^3)$ homogenen Körper, dessen Zustand eine Funktion der drei Veränderlichen: des Druckes p , des Volumens v und der Geschwindigkeit q ist. Aus der Tatsache, daß der Körper im System K räumlich homogen ist, folgt die Möglichkeit, das Energieprinzip durch die Gleichung⁴⁾:

$$(1) \quad dE = qdG - pdv + TdS$$

auszudrücken, wobei E die Energie des ganzen Körpers ist. Das erste Glied der rechten Seite stellt die Translationsarbeit, das zweite die Kompressionsarbeit und das dritte die zugeführte Wärme dar.

Als die Grundgleichung seiner Dynamik nimmt Hr. Laue folgende Formel an:

$$(2) \quad F = -\Delta \text{iv } T.$$

Dabei ist F ein Vierervektor und T ein Welttensor. Nach Hrn. Laue ist es möglich, allein auf dieser Gleichung die Dynamik zu begründen (p. 175). Daraus folgt, daß diese Gleichung die Plancksche Dynamik in sich einschließen muß. Aus der Tatsache, daß die Energiedichte w und Impulsdichte g des Körpers sich als Tensorkomponenten transformieren, folgert Hr. Laue seine allgemeinen Formeln XXVIIIa. Zu dem Fall

$$p_{xx}^0 = p_{yy}^0 = p_{zz}^0 = p^0$$

übergehend, bekommt Hr. Laue die Gleichungen

$$(3) \quad E = \frac{c^2 E^0 + q^2 p^0 v^0}{\sqrt{c^2 - q^2}}, \quad G = \frac{q(E^0 + p^0 v^0)}{c\sqrt{c^2 - q^2}},$$

die er als Plancksche Gleichungen bezeichnet (p. 186).

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 26. p. 1. 1908.

2) M. Laue, Das Relativitätsprinzip VII. Braunschweig 1913.

3) Das System, in dem der betrachtete Körper die Geschwindigkeit q hat.

4) M. Planck, l. c. Formel (11).

Der oben erwähnte Widerspruch besteht in folgendem:

Bei der Ableitung der Gleichungen (3) nimmt Hr. Laue an, daß p^0 der im System K^0 ¹⁾ gemessene Druck ist und setzt voraus, daß er räumlich konstant ist. Hr. Planck dagegen nimmt an, daß der Druck p im System K räumlich konstant ist. Es ist unmöglich, diese zwei Behauptungen zu versöhnen; nämlich aus folgenden Gründen: Hr. Laue hat selbst darauf aufmerksam gemacht²⁾, daß, wenn der Druck p^0 im System K^0 räumlich konstant ist, aber zeitlich variabel, muß im System K das Druckgefälle stattfinden und umgekehrt. Also wenn p^0 im System K^0 räumlich konstant und der Körper homogen ist, muß p im System K nicht räumlich konstant, und der Körper nicht homogen sein.

Besonders klar zutage tritt der Unterschied zwischen beiden Auffassungen in der Formulierung des Energieprinzips: wie schon erwähnt wurde, ist es möglich bei der Homogenität des Körpers im System K (M. Planck) die Energiegleichung (1) zu behalten. Angenommen aber, daß der Körper im System K^0 homogen ist (M. Laue), geht die Möglichkeit verloren, ihn als homogen im System K zu betrachten, und daher muß man auf die Formulierung des Energieprinzips durch die Gleichung (1) verzichten.

Anhang.

Der Widerspruch wird nicht beseitigt, wenn man in der Laueschen Dynamik den Planckschen Standpunkt annimmt, daß der Körper im System K homogen ist. Die Gleichung (2) auf die vierte Komponente angewandt, lautet wie folgt:³⁾

$$U = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{i}{c} \mathfrak{S}_x \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{i}{c} \mathfrak{S}_y \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{i}{c} \mathfrak{S}_z \right) - \frac{\partial(-w)}{\partial u} \quad u = ict.$$

Weil der Körper im System K homogen angenommen ist, muß \mathfrak{S} , wie jede andere Zustandsgröße, räumlich konstant sein; es bleibt also:

$$U = + \frac{\partial w}{\partial u} = - \frac{i}{c} \frac{\partial w}{\partial t}.$$

1) Das System, in dem der Körper ruht.

2) M. Laue, Phys. Zeitschr. 14. p. 210. 1913.

3) M. Laue, Das Relativitätsprinzip p. 182.

Oder, weil w eine Funktion der Zeit, nicht der Koordinatenachsen (x, y, z) ist:

$$(4) \quad U = - \frac{i}{c} \frac{dw}{dt}.$$

Den Ausdruck für U hat Hr. Laue neulich gegeben.¹⁾ Auf meine briefliche Mitteilung, daß die Plancksche Transformationsformel für die Kraft²⁾ nicht richtig in seinem Buche erklärt ist, nahm Herr Laue folgenden Ausdruck³⁾ für die vierte Komponente des Vierervektors F an:

$$(5) \quad U = - \frac{i}{c v} \left[(q \mathfrak{R}) + R + v \frac{dp}{dt} \right],$$

wo $(q \mathfrak{R}) = q \frac{dG}{dt}$ (vgl. Gleichung (1)) die Translationsarbeit, $R = T \frac{dS}{dt}$ die zugeführte Wärme ist. Dadurch wird die Transformationsformel in der Tat befriedigt. Aber aus den Gleichungen (4) und (5) ergibt sich:

$$v \frac{dw}{dt} = (q \mathfrak{R}) + R + v \frac{dp}{dt},$$

was der Planckschen Energiegleichung (1) widerspricht.

München, Ende Juli 1913.

1) M. Laue, *Physik. Zeitschr.* 14. p. 210. 1913.

2) M. Planck, l. c. Formel (32).

3) Für die vierte Komponente der Minkowskyschen Kraft gibt Hr. Laue:

$$P_u = \frac{i}{c} \frac{(q \mathfrak{R}) + R + v \frac{dp}{dt}}{\sqrt{c^2 - v^2}}.$$

Für die vierte Komponente der Kraftdichte folgt hieraus:

$$\frac{i}{c v} \left[(q \mathfrak{R}) + R + v \frac{dp}{dt} \right],$$

was sich nur durch das Vorzeichen von der Größe (5) unterscheidet. Dieser Unterschied im Vorzeichen hat seinen Grund darin, daß F in (2) die innere Kraft, dagegen P_u die Komponente der äußeren Kraft ist.

(Eingegangen 1. August 1913.)

**27. Zur Dynamik der Relativitätstheorie;
Entgegnung an Hrn. Schaposchnikow;¹⁾
von M. v. Laue.**

Hr. Schaposchnikow findet einen Widerspruch zwischen den Darstellungen der relativistischen Dynamik von Hrn. Planck und mir, wenn man diese auf einen unter allseitig gleichem Druck stehenden Körper anwenden will, in den beiden folgenden Punkten:

1. Die beiden Darstellungen gemeinsamen Gleichungen (3) seiner Arbeit sind unter verschiedenen, einander widersprechenden Voraussetzungen abgeleitet. Bei meiner Darstellung ist der Druck p im Ruhssystem K^0 , bei Hrn. Planck hingegen in einem anderen Bezugssystem K räumlich konstant.

2. Nach der Planckschen Darstellung gilt das Energieprinzip in der Form:

$$dE = q dG - p dv + T dS,$$

während meine Darstellung „von vornherein mit dieser Formulierung des Energieprinzips bricht“.

Zu 1. bemerke ich:

Das Produkt $p^0 V^0$ in den Gleichungen (3) stammt bei meiner Ableitung von einem Integral $\int p^0 dV^0$ her, welches bei einem Körper von bestimmten endlichen Abmessungen *streng genommen* in der Tat nur dann durch das genannte Produkt ersetzt werden darf, wenn p in K^0 vom Ort unabhängig ist. Ist aber diese Voraussetzung nicht erfüllt, befindet sich der Körper somit bezogen auf K^0 in einem Druckgefälle, so ist dennoch diese Substitution als *beliebig* gute Annäherung zulässig, falls der Körper hinreichend klein ist; diese Annahme macht man stets, wenn man ihn als Massenpunkt betrachtet. Beweis: Man entwickelt p^0 von einem Punkt im Innern des Körpers aus in die Taylorsche Reihe; die Glieder mit $\partial p^0 / \partial x^0$ usw. erhalten dabei als Faktoren die Integrale $\int x^0 dV^0$ usw., welche

1) Vergl. die vorhergehende Arbeit.

gegen V^0 bei Abnahme der Dimensionen beliebig klein werden. Auf dieser, auch in der Newtonschen Dynamik durchaus gebräuchlichen Vernachlässigung beruht es, daß man ganz allgemein, auch bei beliebigen Druckgefällen, ohne weiteres von dem Druck spricht, unter dem ein bestimmtes Flüssigkeitsteilchen steht. Mir ist bisher nicht bekannt geworden, daß jemand an dieser Ausdrucksweise und ihrer Anwendung auf die hydrodynamischen Gleichungen Anstoß genommen hätte. Die Behauptung von Hrn. Schaposchnikow, bei meiner Darstellung müßte p^0 als unabhängig von x^0, y^0, z^0 angenommen werden, trifft somit nicht zu. Ebenso wenig stimmt es, daß Hr. Planck p als im Bezugssystem K räumlich konstant annimmt; eine solche Annahme könnte ja, wie ich früher ausgeführt habe¹⁾ — und Hr. Schaposchnikow stimmt mir jetzt darin ausdrücklich zu — höchstens in einem bestimmten Bezugssystem zutreffen, während tatsächlich dies System K ein ganz beliebiges ist; es darf auch mit K^0 identifiziert werden. Denn es gehört zu den wesentlichsten Grundlagen der Planckschen Arbeit, daß ihre Gleichungen bei der Transformation von einem auf das andere System vollständig erhalten bleiben. Tatsächlich kann bei beiden Darstellungen der Druck p in jedem Bezugssystem eine beliebige Funktion von Ort und Zeit sein, so daß in dieser Hinsicht keinerlei Gegensatz zwischen ihnen besteht.

Zu 2. ist zu sagen:

Hr. Schaposchnikow behauptet, daß nach meiner Darstellung die Gleichung

$$dE = qdG - pdv + TdS$$

nicht gilt. Da wird es wohl am besten sein, sie im Anschluß an § 29 der zweiten Auflage meines Buches rein formal abzuleiten. Der schwierige Teil der Rechnung ist dort schon erledigt.

Unter der Annahme eines rein mechanischen Vorganges, für den die Grundgleichung in der Form

$$\text{Div } T = 0$$

gilt, ist dort nämlich in Gleichung (301) gezeigt, daß die Energiezunahme

$$(1) \quad \frac{dE}{dt} = \int (q \mathbf{t}_n) d\sigma$$

ist; dabei bedeutet q die Geschwindigkeit, n die nach innen

1) M. Laue, Phys. Zeitschr. 14. p. 210. 1913.

weisende Normale des Flächenelementes $d\sigma$ und t_n die Kraft auf $d\sigma$, welche aus den elastischen Spannungen resultiert. In unserem Fall eines allseitig gleichen Druckes p ist

$$t_{nx} = p \cos(nx), \quad t_{ny} = p \cos(ny), \quad t_{nz} = p \cos(nz) \\ (q t_n) = p (q_x \cos(nx) + q_y \cos(ny) + q_z \cos(nz)).$$

Wie oben wenden wir jetzt Reihenentwicklung an, ausgehend von einem beliebigen Punkt im Innern des Körpers:

$$p = p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_0 x + \dots,$$

$$q_x = q_{0x} + \left(\frac{\partial q_x}{\partial x}\right)_0 x + \dots \text{ usw.}$$

Dann wird

$$\begin{aligned} & \int (q t_n) d\sigma \\ &= p_0 \left\{ q_{0x} \int \cos(nx) d\sigma + q_{0y} \int \cos(ny) d\sigma + q_{0z} \int \cos(nz) d\sigma \right\} \\ &+ p_0 \left\{ \left(\frac{\partial q_x}{\partial x}\right)_0 \int x \cos(nx) d\sigma + \left(\frac{\partial q_x}{\partial y}\right)_0 \int y \cos(nx) d\sigma \right. \\ &\quad + \left(\frac{\partial q_x}{\partial z}\right)_0 \int z \cos(nx) d\sigma + \left(\frac{\partial q_y}{\partial x}\right)_0 \int x \cos(ny) d\sigma \\ &\quad + \left(\frac{\partial q_y}{\partial y}\right)_0 \int y \cos(ny) d\sigma + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z}\right)_0 \int z \cos(ny) d\sigma \\ &\quad + \left(\frac{\partial q_z}{\partial x}\right)_0 \int x \cos(nz) d\sigma + \left(\frac{\partial q_z}{\partial y}\right)_0 \int y \cos(nz) d\sigma \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial q_z}{\partial z}\right)_0 \int z \cos(nz) d\sigma \right\} \\ &+ \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_0 \left\{ q_{0x} \int x \cos(nx) d\sigma + q_{0y} \int x \cos(ny) d\sigma + q_{0z} \int x \cos(nz) d\sigma \right\} \\ &+ \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_0 \left\{ q_{0x} \int y \cos(nx) d\sigma + q_{0y} \int y \cos(ny) d\sigma + q_{0z} \int y \cos(nz) d\sigma \right\} \\ &+ \left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_0 \left\{ q_{0x} \int z \cos(nx) d\sigma + q_{0y} \int z \cos(ny) d\sigma + q_{0z} \int z \cos(nz) d\sigma \right\}. \end{aligned}$$

Glieder mit Integralen $\int x^2 \cos(nx) d\sigma$ usw. vernachlässigen wir, weil sie bei Abnahme der Dimensionen des Körpers gegen die hingeschriebene Glieder beliebig klein werden. Die letzte Gleichung vereinfacht sich nun wesentlich, wenn man die folgenden Gleichungen berücksichtigt:

$$\int \cos(nx) d\sigma = \int \cos(ny) d\sigma = \int \cos(nz) d\sigma = 0$$

$$\int y \cos(nz) d\sigma = \int z \cos(ny) d\sigma = \dots = 0$$

$$\int x \cos(nx) d\sigma = \int y \cos(ny) d\sigma = \int z \cos(nz) d\sigma = -V.$$

Es wird dann nämlich (unter Fortlassung des jetzt bedeutungslosen Index 0)

$$\int (q t_n) d\sigma = -V \left(q_x \frac{\partial p}{\partial x} + q_y \frac{\partial p}{\partial y} + q_z \frac{\partial p}{\partial z} + p \operatorname{div} q \right)$$

oder, da die aus den Kräften $t_n d\sigma$ resultierende Kraft \mathfrak{R}^m die Komponenten

$$\mathfrak{R}_x^m = -V \frac{\partial p}{\partial x} \text{ usw.}$$

hat, und ferner für das sehr kleine Volumen V

$$V \operatorname{div} q = \frac{dV}{dt}$$

gilt:

$$(2) \quad \frac{dE}{dt} = \int (q t_n) d\sigma = (q \mathfrak{R}^m) - p \frac{dV}{dt}.$$

Diese Umformung ist nichts der Relativitätstheorie eigentümliches; sie gilt samt ihrem Ausgangs- und Endpunkt (Gleichung 1 und 2) genau so gut in der Newtonschen Dynamik. Ist der Vorgang *nicht* rein mechanisch, so lautet die Grundgleichung

$$\operatorname{Div} T = -F,$$

und es ist F entweder die *mechanische* Viererkräft, oder da nach Gleichung XXVIIa der zweiten Auflage stets $\Sigma F = 0$ ist, die *negativ* genommene *nichtmechanische* Viererkräft. Deren zeitliche Komponente hat nach (264) den Wert

$$F_t = \frac{i}{c} \{ (q \mathfrak{F}^{nm}) + Q \}.$$

Dabei ist \mathfrak{F}^{nm} die nichtmechanische Kräftdichte, Q die pro Zeit- und Volumeneinheit zugeführte Wärme. Führt man dies in die Rechnungen ein, so erkennt man ohne weiteres, daß die oben benutzte Gleichung (301) zu

$$\frac{dE}{dt} = \int (q t_n) d\sigma + (q \mathfrak{R}^{nm}) + R$$

zu ergänzen ist ($\mathfrak{R}^{nm} = \int \mathfrak{F}^{nm} dV$, $R = \int Q dV$). Die obige Umformung für das Integral $\int (q t_n) d\sigma$ bleibt bestehen. Da aber nach dem Impulssatz

$$\mathfrak{R}^m + \mathfrak{R}^{nm} = \frac{d\mathfrak{G}}{dt},$$

ferner für umkehrbare Vorgänge

$$R = T \frac{dS}{dt}$$

ist, so findet man

$$\frac{dE}{dt} = \left(q \frac{d\mathcal{G}}{dt} \right) - p \frac{dV}{dt} + T \frac{dS}{dt},$$

quod erat demonstrandum.

Zum Anhang, welchen Hr. Schaposchnikow seiner Arbeit gibt, ist einfach zu sagen, daß auch bei vollständiger Homogenität eines Körpers die Strömung \mathcal{G} der ihm zugehörigen Energie an seiner Oberfläche Quellen und Senken hat, so daß ihre Divergenz nicht gleich Null gesetzt werden darf.

Wir behaupten somit mit vollster Entschiedenheit, daß zwischen beiden Darstellungen der relativistischen Dynamik in keinem Punkte der mindeste Unterschied besteht. Eigentlich hätte Hr. Schaposchnikow dies schon aus der vorhandenen Literatur ersehen können. Denn, um nur *ein* Beispiel zu nennen, es wurde die relativistische Hydrodynamik zunächst in der Berliner Dissertation von Lamla¹⁾ im Anschluß an die Plancksche Darstellung entwickelt, während ich sie in völliger sachlicher und formaler Übereinstimmung damit in meine Darstellung (§ 36 und 37 der zweiten Auflage) übernehmen konnte. Besonders die Gleichung 360 unterscheidet sich nur noch wenig von der hier besprochenen Form des Energieprinzips (es fehlt das Glied TdS/dt , weil von adiabatischen Vorgängen die Rede ist). Es handelt sich aber hier gerade um die Gruppe von Vorgängen, an welchen Hr. Schaposchnikow den Widerspruch gefunden zu haben glaubt.

Zürich, August 1913.

1) E. Lamla, Ann. d. Phys. 37. p. 772. 1912.

(Eingegangen 24. August 1913.)

28. *Absorption anorganischer Salze im Ultraviolett;*
von T. Retschinsky.

In diesen Annalen¹⁾ habe ich eine Arbeit über die Absorptionsspektren im Ultraviolett von mehreren anorganischen Salzen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur im festen und geschmolzenen Zustand veröffentlicht. In vorliegender Mitteilung ist die Untersuchung auf die wässerigen Lösungen der Alkalihaloide ausgedehnt.

Frühere Arbeiten. Über die Absorption von Alkalihaloiden im Ultraviolett liegen nur wenige Untersuchungen vor.

Nach Demmering²⁾ absorbiert die 10litrige Lösung bei 10 mm Schichtdicke von KJ und NaJ von 260 $\mu\mu$ an, von KBr und NaBr schon von 220 $\mu\mu$ an, Chlorsalze absorbieren in dem untersuchten Spektralgebiet (bis 215 $\mu\mu$) nicht mehr.

Martens³⁾ berechnet aus der Dispersionsformel die Absorptionsstreifen für festes NaCl bei 111 $\mu\mu$ und 156 $\mu\mu$ und für festes KCl bei 115 $\mu\mu$ und 161 $\mu\mu$.

Nach Pflüger⁴⁾ absorbiert eine Platte von 1 cm aus festem NaCl von dem eintretenden Lichte bei 280 $\mu\mu$: 4,5 Proz., bei 231: 14 Proz., bei 210: 23 Proz., bei 186: 30 Proz.

Houstoun⁵⁾ mißt die molekularen Absorptionskonstanten (vgl. p. 1583) für die wässerigen Lösungen von NaBr und NaCl. Er findet für NaBr bei 238 $\mu\mu$: 3,1, bei 244: 2,5, bei 251: 1,3. Für NaCl bei 231 $\mu\mu$: < 0,07, bei 245: 0,05, bei 254: 0,05, bei 277: 0,05, bei 283: 0,036 und bei 288: 0,017.

Aus dem Vergleiche der Zahlen von Houstoun mit denen von Pflüger ergibt sich, daß das feste NaCl viel weniger ab-

1) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 27. p. 100. 1908.

2) W. Demmering, Über Absorptionsspektren im Ultraviolett. Diss., p. 28, 1898.

3) F. F. Martens, Ann. d. Phys. 6. p. 603. 1901.

4) A. Pflüger, Physik. Zeitschr. 5. p. 215. 1904.

5) R. A. Houstoun, Proc. Roy. Soc. Edinb. 32. p. 40. 1911/12.

sorbiert, als in der Lösung, wenn die absorbierende Schicht der Lösung so gewählt ist, daß in beiden Fällen die Zahl der absorbierenden Moleküle gleich ist.

Neuerdings berechnet Lübben¹⁾ aus den Dispersionskurven für wässrige Lösungen von LiCl, NaCl, CsCl, LiBr, RbBr, LiJ und KJ die Eigenschwingungen im Ultraviolett bei 165 $\mu\mu$ für Chloride, 186 $\mu\mu$ für Bromide und 233 $\mu\mu$ für Jodide.

Versuchsanordnung. Es ist von der Hartleyschen²⁾ Untersuchungsmethode Gebrauch gemacht, indem für möglichst viele Konzentrationen und Schichtdicken die Absorptionsspektren mit Hilfe eines Hilgerschen Quarzspektrographen photographiert sind. Die Resultate sind in Kurven (Absorptionsgrenzkurven, Schwingungskurven) wiedergegeben. Als Abszissen sind die Wellenzahlen ($1/\lambda$, Schwingungszahlen) der letzten noch durchgelassenen Linie, als Ordinaten die Logarithmen des Produktes aus der Schichtdicke und der Konzentration aufgetragen worden. Für verschiedene Salze sind die Kurven auf die gleiche Normalität der Lösung bezogen.

Als Lichtquelle wurde der Bogen von 10—13 Ampere zwischen Eisenkohlen benutzt.

Für die Schichtdicken von 3—100 mm wurde das Absorptionsgefäß nach Baly benutzt. Es besteht bekanntlich aus zwei ineinander verschiebbaren Glasröhren mit aufgekitteten Quarzfenstern. Ein Gummiband dichtet die Röhren ab, ohne die Verschiebbarkeit zu hindern. Bei 200 und 400 mm Schichtdicke diente ein gewöhnliches Glasrohr mit Quarzfenstern. Für höhere Temperaturen ist ein Quarzglasgefäß (50 mm Schichtdicke, 20 mm Durchmesser) mit angeschmolzenen planparallel geschliffenen Quarzglasfenstern angefertigt. Für die Anfertigung und die Überlassung dieses Gefäßes sei auch an dieser Stelle der Firma W. C. Heraeus mein bester Dank ausgesprochen. Das Quarzglasgefäß wurde in einen Eisenkasten mit zwei gegenüberliegenden Quarzfenstern gebracht. Der Kasten, der noch innen mit Asbest ausgekleidet war, wurde mit Bunsenbrenner erwärmt.

1) C. Lübben, Dispersion und Dissoziationsgrad wässriger Metallsalzlösungen im Ultravioletten. Diss. Rostock 1913, p. 24.

2) H. Kayser, Handbuch d. Spektr., Bd. III, p. 55.

Die Konzentration der Lösungen wurde durch Bestimmung der Dichte ermittelt. Die sämtlichen untersuchten Salze sind von Kahlbaum bezogen. Das Wasser wurde in Glasgefäßen destilliert.

Beobachtungsergebnisse. Es sind die Absorptionsspektren für folgende Lösungen photographiert:

LiCl. Schichtdicken: 300, 250, 200, 100, 50, 25, 12,5 mm.
Konzentration: 10,9 n.

LiBr. Schichtdicken: 400, 200, 100, 50, 25, 12,5, 6,2, 3,1 mm.
Konzentrationen: 11,2 n, $\frac{11,2 n}{2}$, $\frac{11,2 n}{4}$.

NaCl. Schichtdicke: 50 mm.
Konzentrationen: ca. 6 n, $\frac{6 n}{4}$.

NaBr. Schichtdicken von 400—3,1 mm.
Konzentrationen: 7 n, $\frac{7 n}{2}$, $\frac{7 n}{4}$.

NaJ. Schichtdicken: 400—3,1 mm.
Konzentrationen: 8 n, 4 n, 2 n, n, $\frac{n}{2}$ usw. bis $\frac{n}{8192}$.

KJ. Schichtdicken: 100—3,1 mm.
Konzentrationen: 6 n, 4 n, 2 n usw. bis $\frac{n}{524288}$.

Die Schwingungskurven für LiCl, LiBr, NaCl, NaBr und NaJ bei ca. 20° sind in der Fig. 1 wiedergegeben. KJ gibt eine mit NaJ identische Kurve.

Man ersieht aus der Fig. 1, daß alle untersuchten Salze ein starkes Absorptionsmaximum im äußersten Ultraviolett (unterhalb 220 $\mu\mu$) besitzen. LiBr besitzt außerdem einen schwächeren Absorptionsstreifen¹⁾ zwischen 255 und 280 $\mu\mu$ und auch eine Andeutung des Streifens bei ca. 300 $\mu\mu$. NaBr hat die ultraviolette Grenze des Spektrums mit LiBr gemeinsam, dagegen ist der Absorptionsstreifen weniger ausgeprägt. Auch für Chloride liegen anscheinend ähnliche Verhältnisse vor (vgl. Fig. 1a).

Abweichungen vom Beerschen Gesetze sind für Chloride und Bromide innerhalb des untersuchten Konzentrations-

1) R. A. Houstoun (Proc. Roy. Soc. Edinb. 31. p. 555. 1910/11, und Physik. Zeitschr. 14. p. 426. 1913) findet für Nickel- und Kobaltbromid einen Absorptionsstreifen bei 285 $\mu\mu$.

bereiches nicht beobachtet. Bei NaJ und KJ sind geringe Abweichungen bei den Konzentrationen von $8n$ bis $n/2$ vorhanden. Die konzentrierteren Lösungen absorbieren bei demselben Produkt aus der Konzentration und der Schichtdicke mehr, als die schwächeren. Fig. 2 zeigt diesen Teil der Kurve für NaJ in größerem Maßstabe dar.

Man kann die Hartley'sche Aufzeichnungsmethode von Absorptionsspektren verbessern (J. Stark¹⁾, F. H. Eijdmann²⁾), indem man als Abszissen der Schwingungskurven nicht die Wellen-

längen der letzten durchgelassenen Linie aufträgt, sondern die Wellenlängen der Stelle, wo 90, 70 oder 50 Proz. des Lichtes absorbiert werden.

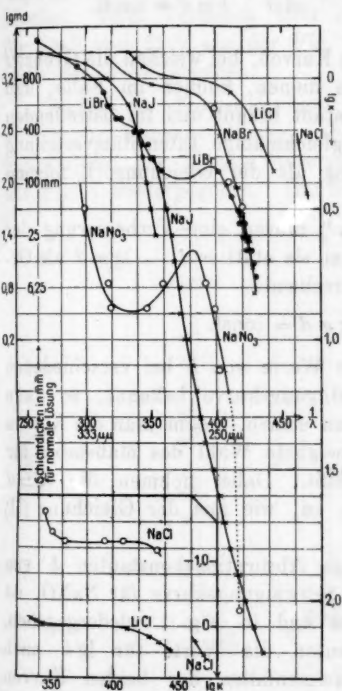


Fig. 1a.

Fig. 1.

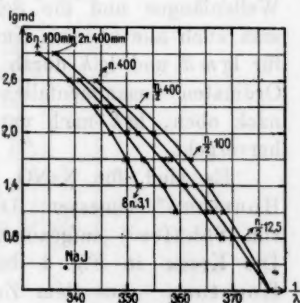


Fig. 2.

längen der letzten durchgelassenen Linie aufträgt, sondern die Wellenlängen der Stelle, wo 90, 70 oder 50 Proz. des Lichtes absorbiert werden.

Definiert man die molekulare Absorptionskonstante k durch die Gleichung

$$J = J_1 e^{-k \cdot d},$$

wo d die Dicke der Schicht und m die Konzentration der

1) J. Stark, Jahrb. d. Radioakt. p. 153. 1913.

2) F. H. Eijdmann jun., Chemisch Weekblad 8. p. 123. 1911, und Fortschritte d. Phys. 2. p. 483. 1912.

Lösung in Grammolekülen per Liter ist, so bedeuten die verbesserten Schwingungskurven die Linien, wo

$$(I) \quad \frac{J}{J_1} = e^{-kmd} = \text{const.} \quad \text{oder} \quad kmd = \text{const.}$$

Aber auch die einfachen Kurven, bei welchen die Grenzen der Absorption als Abszissen dienen, können im Falle, daß die benutzte Lichtquelle konstant brennt und im betreffenden Spektralgebiet einigermaßen gleichmäßige Intensitätsverteilung besitzt, in erster Annäherung als der Gleichung (I) folgend betrachtet werden.

Auch Baly und Desch¹⁾ führen eine Verbesserung der Schwingungskurven ein, indem sie statt md — $\lg md$ als Ordinaten zeichnen. Dementsprechend:

$$(II) \quad \lg k + \lg md = \text{const.}$$

Sind für einen Stoff die Werte von k bei verschiedenen Wellenlängen und die Schwingungskurve bekannt, so kann man auch alle anderen Kurven eichen, indem man die Kurven für $\lg md$ und $\lg k$ durch geeignete Wahl des Maßstabes für Ordinaten zusammenfallen läßt. Dabei nehmen die $\lg md$ nach oben, $\lg k$ nach unten zu, wie aus der Gleichung (II) hervorgeht.

Es sind für NaNO_3 die Absorptionskonstanten k von Houstoun²⁾ gemessen. Die Schwingungskurve für NaNO_3 ist von Schäfer³⁾ aufgenommen und in Fig. 1 wiedergegeben. Die Kreise in Fig. 1 bedeuten die Werte für $\lg k$ nach Houstoun. Aus dem Zusammenfallen der beiden Kurven kann man schließen, daß die Methode der molekularen Schwingungskurven von Hartley-Baly nicht nur rein qualitative Resultate liefert, sondern in erster Annäherung über den quantitativen Verlauf der Werte von k einen Aufschluß geben kann, wenn man in einigen Punkten noch die Werte von k kennt. Es sind in der Fig. 1 noch die drei Werte von $\lg k$ für NaBr (nach Houstoun) eingetragen worden (durch

1) E. C. C. Baly u. C. H. Desch, Trans. Chem. Soc. 85. p. 1029. 1904; H. Kayser, l. c. p. 58.

2) R. A. Houstoun, l. c. p. 49.

3) K. Schäfer, Zeitschr. f. wiss. Phot. 8. p. 258. 1910.

Kreise bezeichnet), und man sieht, daß diese auch auf der von mir aufgenommenen Schwingungskurve für NaBr liegen. Fig. 1a zeigt die Werte von $\lg k$ für NaCl nach Houstoun (Kreise). Zum Vergleich sind auch die Schwingungskurven für NaCl und LiCl aus der Fig. 1 in kleinerem Maßstabe der Ordinaten wiedergegeben.

Einfluß der Temperatur auf die Absorption ist bei verschiedenen Konzentrationen, aber nur bei einer (50 mm) Schichtdicke der Lösung untersucht. Die Resultate sind in der Fig. 3 wiedergegeben. Die Schwingungszahlen der letzten

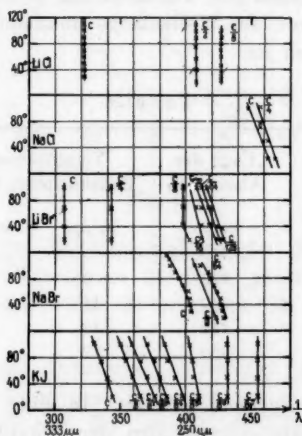


Fig. 3.

noch durchgelassenen Linie sind die Abszissen, die Temperaturen der Lösung die Ordinaten. Jede Linie entspricht einer bestimmten Konzentration, wobei c die bei ca. 20° gesättigte Lösung (außer NaBr) bedeutet.

Man ersieht daraus, daß die Stelle der gleichen Absorption bei Erhöhung der Temperatur sich entweder nach längeren Wellen hin verschiebt, oder ungeändert bleibt. Bei NaCl verschiebt sich die Grenze des Spektrums um ca. 9 $\mu\mu$ bei der Erhöhung der Temperatur um 100°; bei LiCl ist keine Verschiebung zu sehen. Bei NaBr ist die Verschiebung um 12 $\mu\mu$ vorhanden. LiBr zeigt bei den kleineren Wellen eine Ver-

schiebung von derselben Größenordnung wie NaBr, bei den größeren Wellen ist dagegen keine vorhanden. KJ zeigt dagegen eine Verschiebung um ca. $16 \mu\mu$ bei größeren und keine bei kleineren Wellen. Man kann dieses Verhalten der Absorption zusammenfassend so ausdrücken, daß die Verschiebung der Grenze der Absorption nur an den Stellen des Spektrums stattfindet, wo keine Absorptionsstreifen in der Nähe vorhanden sind.¹⁾ Was die Größe der Verschiebung betrifft, so ist sie desto größer, bei je größeren Wellenlängen die Absorption stattfindet, wenn man in Wellenlängen rechnet. Drückt man dagegen die Verschiebung in Schwingungszahlen aus, so ist sie von der Wellenlänge unabhängig, wie aus der Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle.

	Lage der Absorption	Verschiebung der Endabsorption für 100°	
		in $\mu\mu$	in $\frac{1}{\mu\mu} \cdot 10^5$
NaCl . .	220	9	19
LiBr . .	240	11	18
NaBr . .	240	12	20
KJ . . .	300	16	18

Einfluß des Aggregatzustandes. In einer früheren Arbeit²⁾ habe ich die Absorptionsspektren der Alkalihaloide im festen und geschmolzenen Zustande bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es hat sich dabei ergeben, daß bei dem Übergang vom festen in den geschmolzenen Zustand eine sprunghafte Verschiebung der Endabsorption stattfindet. Jetzt lassen sich auch die Absorptionsspektren der gelösten Salze damit vergleichen. Fig. 4 gibt die Endabsorptionen bei verschiedenen Temperaturen für feste, geschmolzene und gelöste Salze. Die Konzentrationen der Lösungen sind so gewählt, daß die Zahl der absorbierenden Moleküle für geschmolzene und ge-

1) Für KJ berechnet Lübben (vgl. p. 1581, Note 1) den Absorptionsstreifen bei $236 \mu\mu$.

2) T. Retschinsky, l. c. p. 106.

löste Salze die gleiche ist. Man sieht, daß die Linie für geschmolzene Salze die Fortsetzung der Linie für Lösungen bildet, dagegen absorbieren die festen Salze viel weniger. Die

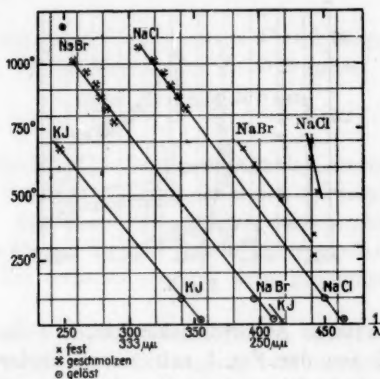


Fig. 4.

Größenordnung für die Verschiebung der Endabsorption bei der Temperaturerhöhung ist für feste, geschmolzene und gelöste Salze dieselbe. Für die letzteren ist die Verschiebung etwas größer.

Absorption und Dispersion. Neuerdings hat Lübben¹⁾ die Dispersion der wässrigen Lösungen von LiCl, NaCl, CsCl, LiBr, RbBr, LiJ und KJ im Ultraviolett untersucht. Die Beobachtungen haben sich durch die Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel mit nur einer Eigenschwingung gut darstellen lassen. Es ergibt sich als Wellenlänge der Eigenschwingung für vollständig dissoziierte Lösungen: LiCl 165 μm, LiBr und RbBr 186 μm, LiJ 231 μm, KJ 236 μm; für die Lösungen nicht ionisierter Moleküle: LiBr 188 μm, RbBr 185 μm, LiJ 231 μm, KJ 225 μm. Nach meinen Beobachtungen ist bei 225 μm das Absorptionsmaximum für KJ noch nicht erreicht, aber die Abflachung der Schwingungskurve deutet darauf hin, daß man ihm nahe ist. Auch aus dem Umstande,

1) C. Lübben, l. c. p. 20; A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 41. p. 499. 1913.

daß die Verschiebung der Endabsorption mit der Temperaturerhöhung für KJ von $230\ \mu\mu$ ab ausbleibt, kann man auf die Annäherung an das Absorptionsmaximum schließen. Fig. 5

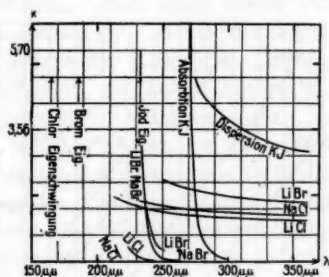


Fig. 5.

gibt die molekularen Absorptionskonstanten k für NaCl, LiCl, LiBr und KJ aus der Fig. 1 entnommen wieder. Zum Vergleich sind auch die Dispersionskurven¹⁾ für dieselben Lösungen nach Lübben aufgetragen. Man ersieht daraus den Zusammenhang zwischen der Absorption und Dispersion.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Laboratorium der Universität in Charkow ausgeführt. Den Herren Prof. A. Grusinzeff, N. Waljaschko und D. Roschansky möchte ich für das Entgegenkommen während der Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

1) Die Ordinaten sind $\frac{n^2 - n_0^2}{n_0^2}$, wo n Brechungsindex der Lösung, n_0 des Wassers bedeutet.

(Eingegangen 13. Oktober 1913.)

**29. Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum im selbsttönenden Lichtbogen;
von M. La Rosa.**

Durch die kürzlich in diesen Annalen erschienene Arbeit von Hrn. P. Ludewig¹⁾ sehe ich mich veranlaßt auf meine Arbeit über denselben Gegenstand zurückzukommen,²⁾ um daraus einige Punkte und die Schlußfolgerungen in Erinnerung zu bringen, die, wie es scheint, dem genannten Autor entgangen sind.

Bei meinen Untersuchungen hatte ich bereits erkannt, daß das Auftreten des Funkenspektrums in dem vom selbsttönenden Lichtbogen ausgesandten Licht nicht an die Verwendung einer hohen Spannung gebunden ist,³⁾ da die Höchstwerte der direkt an den Polen meines Lichtbogens gemessenen Spannung 130 Volt nicht überstiegen, mochte er nun das Bogen- oder das Funkenspektrum aussenden. Hiermit stimmt die Schlußfolgerung 1. von Hrn. Ludewig überein.

Ich hatte nachgewiesen, daß der Übergang von der einen zur anderen Form des Spektrums nicht an das Vorhandensein von elektrischen Schwingungen gebunden ist⁴⁾ und daß er allmählich erfolgt,⁵⁾ wenn die Konstanten des Stromkreises allmählich geändert werden; hiermit stehen die Schlußfolgerungen 2., 5., 6. von Hrn. Ludewig in vollster Übereinstimmung.

Hinsichtlich der Bedingungen aber, die die Veränderung der Spektrumstruktur verursachen, wurde ich damals zu einer Schlußfolgerung geführt, die etwas weiter ist als die (die 3.), die Hr. Ludewig sich zu eigen macht. Freilich, wenn die Stromkurve aus plötzlichen Stößen besteht, die durch hin-

1) Ann. d. Phys. 42. 643. 1913.

2) Ann. d. Phys. 29. p. 249. 1909.

3) l. c. p. 259.

4) l. c. p. 268.

5) l. c. p. 254; 274.

reichend lange Pausen getrennt sind, dann kann das Funkenspektrum auftreten und tritt auch oft auf, so wie Hr. Ludewig behauptet.¹⁾

Dies genügt aber sicherlich nicht, um in diesem Gang des Stroms die notwendige und hinreichende Bedingung zu erblicken, durch die die Umwandlung des Spektrums verursacht wird; und um so weniger kann die Dauer des Stromdurchganges als das alleinige die Spektrumstruktur bedingende Parameter genommen werden, wie Ludewig in seiner Schlußfolgerung 4. tun zu wollen scheint, in der *sogar ein kritischer Wert* dieser Dauer aufgestellt wird.

Die Untersuchung der von mir beobachteten und aller mir bekannten Tatsachen über die gegenseitigen Umwandlungen zwischen Funken- und Bogenspektrum führte mich damals als ersten zu dem Schluß, daß nur die *in der Maßeinheit* des erregten luftförmigen Mediums *verbrauchte Leistung* die sich jeweils zu erkennen gebende Spektrenstruktur bedingen kann;²⁾ zeigte sich ja doch, daß der mittlere Wert dieser spezifischen Leistung mit der Spektrenstruktur Hand in Hand geht,³⁾ derart, daß das Funkenspektrum stets den größten Werten, die wir erreichen können, entspricht, das Bogenspektrum bedeutend kleineren; und das gilt sowohl, wenn es sich um die Emission eines Funkens handelt wie in den Versuchen Hemsalechs, als auch wenn es sich um die eines Bogens handelt, wie bei den meinigen.

Und in meiner Arbeit habe ich hervorgehoben, wie notwendig es ist, zu Phänomenen von äußerst kurzer Dauer, d. h. zu plötzlichen Stromstößen zu greifen, um sehr hohe Werte der spezifischen Leistung erreichen zu können, denn nur dann ist es möglich, eine große Leistung in einer kleinen Masse zu verbrauchen.⁴⁾

Auch habe ich die Gründe eingehend gewürdigt, die uns dazu führen, dem Funken eine höhere Temperatur als die des

1) Ist die in jedem Stromstoß, auch wenn dieser sehr plötzlich ist, verbrauchte Leistung gering, so tritt stets das Bogenspektrum auf.

2) l. c. p. 271.

3) l. c. p. 242.

4) l. c. p. 272—273.

Bogens zuzuschreiben¹⁾ — eine Meinung, die Ludewig in seinen Schlußbetrachtungen mit Zurückhaltung ausspricht —; ja ich bin noch weiter gegangen, denn durch meine Versuche über das Schmelzen des Kohlenstoffes habe ich bewiesen, daß nicht nur, wie ich sagen möchte, die *kinetische* Temperatur des Funkens höher sein muß als die des Bogens, sondern geradezu eine solche Beziehung zwischen den *thermischen* Temperaturen, die bei den beiden Phänomen erreicht werden, bestehen muß.

Daß sodann der Wert der spezifischen Leistung mit den Konstanten des elektrischen Stromkreises muß verknüpft werden können — wie Hr. Wagner zu tun gesucht hat —, ist offensichtlich; hierbei aber wird man sich immer daran erinnern müssen, daß bei der Berechnung sicherlich jene anderen Größen in Betracht kommen müssen, die zur Bestimmung des Anfangswertes der bei jeder Entladung verfügbaren Energie notwendig sind, ebenso wie das wirkliche Verhalten der Entladung. Jedoch ist es bekanntlich schwierig, dem letzteren in den Gleichungen, denen das elektrische System genügen muß und aus denen das *exakte* Abhängigkeitsgesetz, auf das ich anspiele, gewonnen werden müßte, Rechnung zu tragen.

Palermo, Pysikal. Institut der Kgl. Universität.

1) l. c. p. 274—275 und Ann. d. Phys. 30. 1909.

(Eingegangen 30. Oktober 1913.)

**30. Berichtigung zu der Arbeit
über die dreizählig-symmetrischen Röntgenstrahl-
aufnahmen an regulären Kristallen¹⁾;
von M. v. Laue.**

In der auf die Wellenlänge λ bezüglichen Gleichung (15a) der im Titel genannten Arbeit hat sich leider ein Rechenfehler eingeschlichen, indem im Zähler des Bruches auf der rechten Seite der Faktor $\sqrt{2}$ fehlt; sie muß lauten:

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{2\sqrt{3}H_c}{H_1^2 + H_2^2 + H_3^2 + H_c^2}.$$

Infolgedessen sind auch alle in den beiden Tabellen angegebenen Wellenlängen um denselben Faktor zu klein. Wir geben daher diese hier noch einmal, indem wir zugleich die Interferenzpunkte, die übrigens in derselben Reihenfolge wie früher angeführt sind, statt durch die Ordnungszahlen H_1, H_2, H_3, H_c durch ihre auf die Würfelkanten als Achsen bezogenen Ordnungszahlen h_1, h_2, h_3 kennzeichnen. Der gemeinsame Teiler der Werte von λ/a ist in der Tab. I $6,97 \cdot 10^{-3}$, in der Tab. II $6,73 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle I.

	h_1	h_2	h_3	λ/a	$\times 6,97 \cdot 10^{-3}$	
1.	- 3	+ 9	- 1	0,0634	9	0,0628
2.	+ 7	- 5	+ 3	0,0697	10	0,0637
3.	- 1	- 1	+ 3	0,1052		
4.	+ 2	+ 3	- 3	0,1040	15	0,1045
5.	- 2	+ 3	+ 1	0,165	24	0,167
6.	0	+ 2	- 1	0,231	33	0,230

Tabelle II.

	h_1	h_2	h_3	λ/a	$\times 6,73 \cdot 10^{-3}$	
1.	- 1	- 3	+ 5	0,0331	5	0,0333
2.	+ 1	- 3	+ 3	0,0610		
3.	- 1	- 3	+ 7	0,0590	9	0,0606
4.	- 1	- 1	4	0,128	19	0,128
5.	+ 1	+ 2	- 2	0,134	20	0,135
6.	+ 1	- 1	+ 1	0,385	57	0,384

1) M. Laue, Ann. d. Phys. 42. p. 397. 1913.

(Eingegangen 18. Oktober 1913.)

Namenregister zum Jahrgang 1913.

A.

Alterthum, H., Über den Hall-effekt bei tiefen Temperaturen. Nachtrag 40, 391.

v. Angerer, E., Über den Druck von Kathodenstrahlen 41, 1.

B.

Back, E. und F. Paschen, Normale u. anomale Zeemaneffekte. Nachtrag 40, 960.

Baerwald, H., Über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen 41, 643. 42, 1287.

Benedicks, C., Über die Herleitung von Plancks Energieverteilungsgesetz aus der Agglomerationsannahme; einfache Beziehung zwischen Härte und Schwingungszahl 42, 133.

Blom, C. E., Über Frequenzberechnungen und einige Beziehungen zwischen elastischen und thermischen Konstanten der festen Elemente 42, 1397.

Bodareu, E. u. A. Occhialini, Die Dielektrizitätskonstante der Luft bis zu 350 Atmosphären aufwärts 42, 67.

du Bois, H., Theorie der Polarisationen 42, 903. — Untersuchungen an Ringmagneten 42, 953.

Borelius, G., Über eine elektrostatische Methode zur Bestimmung des Potentials eines Elektrolyten 42, 1129.

Borissow, P., Die Energieverteilung in den Emissionsspektren der CaBi- und SrBi-Phosphore 42, 1321.

Byk, A., Zur Theorie der elektrischen und chemischen Atomkräfte 42, 1417.

C.

Christiansen, C., Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten (Balloelektrizität) 40, 107. 233.

D.

Dannecker, C., Über doppelte neutrale Punkte und die elektromotorischen Kräfte einiger Thermolemente zwischen -200° und $+1000^{\circ}$ C. 42, 1504.

Davis, B., Eine Theorie der Stoßionisation und die Form der Funktion $a/p = f(X/p)$ 42, 807.

Debye, P. u. A. Sommerfeld, Theorie des lichtelektr. Effektes vom Standpunkt des Wirkungsquantums 41, 873.

Defregger, F. P., Über ein von H. Th. Simon angegebenes Spektralphotometer für Ultraviolett 41, 1012.

Dibbern, E., Quantitative Untersuchungen über Koppelungswellen mittels des Helmholtzschen Pendelunterbrechers 40, 935.

- Dippel, E. Abhängigkeit der spezifischen Wärme und des Schmelzpunktes gewisser Legierungen von der thermischen Vorgeschichte u. ihr Zusammenhang bei Heusler'schen Legierungen mit den magnetischen Eigenschaften 42, 889.
- Drapier, P. u. W. J. de Haas, Magnetochemische Untersuchungen. Messung der absoluten Suszeptibilität des Wassers 42, 673.

E.

- Einstein, A. u. O. Stern, Einige Argumente für die Annahme einer molekularen Agitation beim absoluten Nullpunkt 40, 551.
- Erochin, P., Über die Zeeman-Effekte der Wasserstofflinie H_α in schwachen Magnetfeldern 42, 1054.
- Escher, W., Experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase nebst anschließenden theoretischen Schlussfolgerungen 42, 761.
- Esmarch, W., Über die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in dispergierenden Medien 42, 1257.

F.

- Fehrle, K., Über die Rolle des Dielektrikums bei der unipolaren Induktion 42, 1109.
- Fischer, A., J. Stark u. H. Kirschbaum, Das Spektrum des einwertigen Heliumatomions in den Kanalstrahlen 40, 499.
- Försterling, K. u. V. Fréedericksz, Die optischen Konstanten einiger Metalle im Ultrarot 40, 201.
- Fréedericks, V. u. K. Försterling, Die optischen Konstanten einiger Metalle im Ultrarot 40, 201.
- Friedrich, W., P. Knipping u. M. Laue, Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen 41, 971. — Berichtigung 42, 1064.

G.

- Gaede, W., Die äußere Reibung der Gase 41, 289. — Die Molekularluftpumpe 41, 337.

- Gans, R., Die Koerzitivkraft des Nickels in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur 42, 1065.

- Gerlach, Zur Kritik der Strahlungsmessungen. I 40, 701. II. 41, 99. III. 42, 1163. — Über die Konstante des Stefan-Boltzmann'schen Strahlungsgesetzes 42, 1167.

- Grammel, R., Zur relativitätstheoretischen Elektrodynamik bewegter Körper 41, 570.

- Grottrian, O., Einige ergänzende Beobachtungen zur Wirkung von Strahlen auf das Telefon 40, 812.

- Günther, O. E., Energie und Widerstand von Öffnungs- und Schließungsfunken in induktiven Stromkreisen; Funkenlöschung durch Kondensatoren 42, 94.

H.

- de Haas, W. J. und P. Drapier, Magnetochemische Untersuchungen. Messung der absoluten Suszeptibilität des Wassers 42, 673.
- Hallwachs, W. u. A. Partzsch, Über das Reflexionsvermögen dünner Metallschichten, sowie longitudinale Wirkung und Eindringungstiefe bei der Lichtelektrizität 41, 247.

- Handowsky, H. u. E. Wilke, Untersuchungen am Tyndallphänomen 42, 1145.

- Henning, F., Wasserstoff- und Widerstandsthermometer zwischen 0 und -193°C . 40, 635. — Berichtigungen dazu 41, 1064.

- Henschke, E., Über eine Form des Prinzips der kleinsten Wirkung in der Elektrodynamik des Relativitätsprinzips 40, 887.

- Hertwig \dagger , W. (mitgeteilt von H. Joachim), Die Wheatstone'sche Brücke bei Anwendung hoher Frequenzen 42, 1099.

- Herzfeld, K. F., Zur Elektronentheorie der Metalle 41, 27.

- Heuse, W. u. K. Scheel, Die spezifische Wärme von Helium und einigen zweiatomigen Gasen 40, 473.

- Heydweiller, A., Über physikalische Eigenschaften von Lösungen in ihrem Zusammenhang. IV. Refraktion, Dispersion und Dissoziation von Salzen im Wasser 41, 499. — Über Größe und Konstitution der Atome 42, 1273.
- Hoffmann, G., Über ein Elektrometer hoher Empfindlichkeit 42, 1196.
- Holm, E., Anwendung der neueren Planckschen Quantenhypothese zur Berechnung der rotatorischen Energie des zweiatomigen Gases 42, 1311.
- Hüter, W., Der Phasenfaktor von Rheostatenwiderständen mittlerer Größe 40, 381.
- Hupka, E., C. Müller, G. Leithäuser und E. Warburg, Über die Konstante c des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes 40, 609.

I.

- Ihde, K., Untersuchungen über die Magnetisierbarkeit von Mangan, Mangankupfer und Chrom 41, 829.
- Ishiwara, J., Über das Prinzip der kleinsten Wirkung in der Elektrodynamik bewegter ponderabler Körper 42, 986.

J.

- Jäger, G., Die kinetische Theorie des osmotischen Druckes und der Raoult'schen Gesetze 41, 854.
- Jaffé, G., Zur Theorie der Ionisation in Kolonnen 42, 303.
- Janicki, L., Über die Interferenzen keilförmiger Platten 40, 493.
- Jones, W. J., Über die Beziehung zwischen geometrischer Form und Dampfdruck, Löslichkeit und Formenstabilität 41, 441.
- Juretzka, E. u. Cl. Schäfer, Theorie der Kombinationstöne an Saiten und Membranen 41, 581.

K.

- Kalähne, A., Einwellige gekoppelte Schwingungssysteme 42, 1001.

- Kern, J., Induktion von schwingenden Zylindern 42, 460.
- Kiebitz, F., Die vollständige Lösung der Differentialgleichungen zweier magnetisch gekoppelter, konstant gedämpfter elektrischer Schwingungskreise 40, 138.
- Kirschbaum, H., A. Fischer u. J. Stark, Das Spektrum des einwertigen Heliumatomions in den Kanalstrahlen 40, 499.
- Kirschbaum, H., J. Stark, G. Wendt u. R. Künzer, Ein- u. mehrwertige Linien des Aluminiums, Argons u. Quecksilbers in den Kanalstrahlen 42, 241.
- Knipping, P., M. Laue u. W. Friedrich, Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen 41, 971. Berichtigung 42, 1064.
- Koch, P. P., Über die Ausmessung der Schwärzungsverteilung in einigen mit Röntgenstrahlen aufgenommenen Keilspaltphotogrammen mittels des registrierenden Mikrophotometers 40, 797. — Zur Messung von Wellenlängenunterschieden von Spektrallinien 41, 115. — Über die Messung der Intensitätsverteilung in Spektrallinien. II. Die Eliminierung des Apparateinflusses und die Bestimmung der wahren Intensitätsverteilung 42, 1.
- Koch, K. R., Über die Elastizität des Eises 41, 709.
- Kröner, A., Über die Dampfdrucke der Alkalimetalle 40, 438.
- Kron, E., Über das Schwärzungsgesetz photographischer Trockenplatten 41, 751.
- Kroo, J., Zur statistischen Elektronentheorie der Dielektrizität und des Magnetismus 42, 1354.
- Künzer, R., J. Stark, G. Wendt u. H. Kirschbaum, Ein- u. mehrwertige Linien des Aluminiums, Argons und Quecksilbers in den Kanalstrahlen 42, 241.
- Kurlbaum, F. u. S. Valentiner, Erwiderung an Hrn. Gerlach auf die Abhandlung: „Zur Kritik der Strahlungsmessungen. II“ 41, 1059.
- Kutschewski, J. u. E. Wagner, Über Feldkanalstrahlen 42, 665.

L.

- Ladenburg, R. u. F. Reiche, Über selektive Absorption 42, 181.
- Laue, M., Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen 41, 989. — Die dreizählig-symmetrischen Röntgenstrahlauflnahmen an regulären Kristallen 42, 397. — Berichtigung zu der Arbeit über die dreizählig-symmetrischen Röntgenstrahlauflnahmen an regulären Kristallen 42, 1592. — Über den Temperatureinfluß bei den Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen 42, 1561. — Zur Dynamik der Relativitätstheorie; Entgegnung an Hrn. Schaposchnikow 42, 1575.
- W. Friedrich u. P. Knipping, Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen 41, 971. Berichtigung 42, 1064.
- u. F. Tank, Die Gestalt der Interferenzpunkte bei den Röntgenstrahlinterferenzen 41, 1003.
- Lechner, G., Untersuchung der Turbulenz beim Durchströmen von Wasser und Quecksilber durch spiralförmig gewundene Kapillaren 42, 614.
- Lehnhardt, R., Über Ionenadsorption an fallenden Tropfen und Stahlkugeln 42, 45.
- Leithäuser, G., E. Warburg, E. Hupka u. C. Müller, Über die Konstante c des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes 40, 609.
- Lenard, P., Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger, I 40, 393. — II 41, 53. —
- Lichte, H., Über die Schallintensität des tönenden Lichtbogens 42, 843.
- Lichtenecker, K., u. E. Marx, Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Unterteilung der Belichtungszeit auf die Elektronenabgabe in Elster u. Geitel-schen Kaliumhydrürzellen bei sehr schwacher Lichtenergie 41, 124.

- Lindman, K. F., Über sekundäre elektrische Schwingungen 40, 992. — Über die Absorption Hertzscher elektrischer Wellen im Eisen 42, 30.
- Ludewig, P., Die elektrischen Bedingungen beim Übergang vom Bogen z. Funkenspektrum 42, 643.

M.

- Malmer, I., Bemerkungen zur Wirkung von Strahlen auf das Telefon 42, 685.
- Mandelstam, L., Über die Rauigkeit freier Flüssigkeitsoberflächen 41, 609.
- Marx, E., Die Theorie der Akkumulation der Energie bei intermittierender Belichtung und die Grundlage des Gesetzes der schwarzen Strahlung 41, 161.
- u. K. Lichtenecker, Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Unterteilung der Belichtungszeit auf die Elektronenabgabe in Elster und Geitel-schen Kaliumhydrürzellen bei sehr schwacher Lichtenergie 41, 124.
- Mayer, F., Über die Zerstreuung der α -Strahlen 41, 931.
- Mie, G., Grundlagen einer Theorie der Materie. III. 40, 1.
- Millikan, R. A., Über den wahrscheinlichsten Wert des Reibungskoeffizienten der Luft 41, 759.
- Möbius, W., Zur Theorie des Regenbogens an Kugeln von 1 bis 10 Lichtwellenlängen Durchmesser 40, 736.
- Müller, C., E. Hupka, G. Leithäuser u. E. Warburg, Über die Konstante c des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes 40, 609.

N.

- Neubert, P., Über die Schichtung in der positiven Glimmentladung des Wasserstoffs 42, 1454.
- Nordström, G., Träge und schwere Masse in der Relativitätsmechanik 40, 856. — Zur Theorie der Gravitation vom Standpunkt des Relativitätsprinzips 42, 533.

O.

Occhialini, A. u. E. Bodareu, Die Dielektrizitätskonstante der Luft bis zu 350 Atmosphären aufwärts 42, 67.

Olshausen, G. R., Absolute Formeln für die Anziehung koaxialer Solenoide 41, 273.

Ortvay, R., Über die Abzählung der Eigenschwingungen fester Körper 42, 745.

P.

Partzsch, A., Zur Theorie des lichtelektrischen Stromes in Gasen 40, 157.

— und W. Hallwachs, Über das Reflexionsvermögen dünner Metallschichten, sowie longitudinale Wirkung und Eindringungstiefe bei der Lichtelektrizität 41, 247.

Paschen, F., Intensitätsverteilung im Kanalstrahl-Dopplerstreif 40, 606. — Über die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Cadmium und Quecksilber (Erläuterungen) 40, 602. — Die Dispersion des Fluorits im Ultrarot 41, 670. — Bemerkungen zur Arbeit des Hrn. K. Wolff 42, 840.

— u. E. Back, Normale und anomale Zeemaneffekte. Nachtrag. 40, 960.

Pauli, W. E., Lichtelektrische Untersuchungen an fluoreszierenden Substanzen 40, 677. — Erklärung zu der Veröffentlichung des Hrn. J. Stark: „Notiz zu Abhandlungen des Hrn. M. Volmer und des Hrn. W. E. Pauli“ 42, 487.

— und R. Pauli, Über objektive Photometrie 41, 812.

Peterson, J., Der Ursprung subjektiver Kombinationsöne 40, 815.

Plancherel, M., Beweis der Unmöglichkeit ergodischer mechanischer Systeme 42, 1061.

Pohrt, G., Beitrag zur Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten von Dämpfen 42, 569.

Porter, R. A., Dynamische Charakteristiken der Wehneltschen Ventilröhre 40, 561.

R.

Reiche, F. u. R. Ladenburg, Über selektive Absorption 42, 181.

Retschinsky, T., Absorption anorganischer Salze im Ultraviolett 42, 1580.

Richter, O., Anomalien der spezifischen Wärme gewisser Legierungen 42, 779.

Rietz, W., Über die Kapazität von Spulen 41, 543.

Roberts, D. E., Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung auf den Gleichstromwiderstand des Graphits 40, 453.

Röntgen, W. C., zum Teil in Gemeinschaft mit A. Joffé, Über die Elektrizitätsleitung in einigen Kristallen und über den Einfluß der Bestrahlung darauf 41, 449.

Romanoff, W., Über selektive Absorption elektromagnetischer Wellen 40, 281.

La Rosa, M., Spektraluntersuchungen über den Lichtbogen zwischen Kohlen bei niedrigen Drucken 40, 542. — Übergang vom Bogen zum Funkenspektrum im selbsttönenden Lichtbogen 42, 1589.

Rosenthal, A., Beweis der Unmöglichkeit ergodischer Gassysteme 42, 796.

Rükop, H., Messungen im elektromagnetischen Spektrum des Wassers mit wenig gedämpften, durch Stoßerregung hervorgerufenen Schwingungen von 65 bis 20 cm Wellenlänge 42, 489.

Rybár, St., Über die experimentelle Bestimmung der absoluten Phasenänderungen des total reflektierten Lichtes 42, 1171.

v. Rybczyński, W., Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie auf der Erdkugel 41, 191.

S.

- Sackur, O., Die universelle Bedeutung des sog. elementaren Wirkungsquantums **40**, 67. — Die „Chemischen Konstanten“ der zwei- und dreiatomigen Gase **40**, 87.
- Schaefer, Cl., Bemerkung über die Dämpfung der Serienspektrallinien **41**, 866. — Der Ursprung subjektiver Kombinationstöne (Antwort an Hrn. J. Peterson) **41**, 871.
- u. Ernst Juretzka, Theorie der Kombinationstöne an Saiten und Membranen **41**, 581.
- Schäfer, K. u. J. Wallot, Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen an metallisch umhüllten Drähten **41**, 230.
- Schaposchnikow, K., Zur Relativedynamik des homogenen Körpers **42**, 1572.
- Scheel, K. u. W. Heuse, Die spezifische Wärme von Helium und einigen zweiatomigen Gasen **40**, 473.
- Schmidt, G. C., Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen. (Zweite Abhandlung.) **41**, 673.
- Schmidt, H., Über Emission und Absorption erhitzter Kohlensäure **42**, 415.
- Schreiber, E., Über die Nachwirkungen bei dielektrischer Erregung **41**, 767.
- Schulz, H. u. E. Zschimmer, Die Doppelbrechung optischer Gläser in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung u. der Form **42**, 345.
- Schulze, G., Versuche über die Diffusion von Silber in Glas **40**, 335. — Die Mindestspannung der elektrolytischen Ventile in der durchlässigen Richtung **41**, 593.
- Siegbahn, M., Untersuchung über die Schwingungen von Telefonmembranen. I. **42**, 689.
- v. Siemens, H., Über Dampfdruckmessungen und Thermometrie bei tiefen Temperaturen **42**, 871.
- Sjöström, M., Über den störenden Einfluß des Zimmers bei Wellenlängen- und Dekrementsbestimmungen kurzer Hertzscher Wellen **42**, 1531.
- Söderborg, B., Eine Untersuchung bezüglich des Zusammenhanges zwischen Absorption, Dispersion und Fluoreszenz des Lichtes **41**, 381.
- Sommerfeld, A., Der Zeemaneffekt eines anisotrop gebundenen Elektrons und die Beobachtungen von Paschen-Back **40**, 748.
- u. P. Debye, Theorie des lichtelektrischen Effektes vom Standpunkt des Wirkungsquantums **41**, 873.
- Stark, J., Bemerkung zu der Arbeit des Hrn. L. Vegard **40**, 735. — Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Ionisierung. Notiz zu Abhandlungen des Hrn. M. Volmer und des Hrn. W. E. Pauli **41**, 728. — Beobachtungen über die Emission ruhender Serienlinien durch Kanalstrahlen **42**, 163. — Über Reflexion von Kanalstrahlen. Notiz zu einer Mitteilung des Hrn. E. Wagner **42**, 231. — Zur Diskussion der Seriensysteme des Quecksilbers. Notiz zu den Erläuterungen des Hrn. Paschen **42**, 238. — Zur Diskussion der Seriensysteme des Quecksilbers; Notiz zu den Erläuterungen des Hrn. Paschen (Berichtigung) **42**, 488.
- A. Fischer u. H. Kirschbaum, Das Spektrum des einwertigen Heliumatomions in der Kanalstrahlen **40**, 499.
- G. Wendt, H. Kirschbaum und R. Künzer, Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Argons und Quecksilbers in den Kanalstrahlen **42**, 241.
- Stern, O. u. A. Einstein, Einige Argumente für die Annahme einer molekularen Agitation beim absoluten Nullpunkt **40**, 551.
- Stumpf, F., Die elastischen Konstanten von Quarzglas **40**, 879.
- Szarvassi, A., Elektrodynamische Theorie der Lichtbogen- u. Funkenentladung **42**, 1031.
- Sziveßy, G., Zur Theorie des Babinet-Soleilschen Halbschattenkompensators **42**, 555.

T.

Tammann, G., Zur Thermodynamik der Gleichgewichte in Einstoffsystemen. II. 40, 297.

Tangl, K., Über die Grenzflächen-
spannung Platin—Wasser 42,
1221.

Tank, F. u. M. Laue, Die Gestalt
der Interferenzpunkte bei den
Röntgenstrahleninterferenzen 41,
1003.

Thomas, G., Die hydrodynami-
schen Wirkungen einer schwingen-
den Luftmasse auf zwei Kugeln
42, 1079.

Timiriazeff, A., Über die innere
Reibung verdünnter Gase und
über den Zusammenhang der
Gleitung und des Temperatur-
sprunges an der Grenze zwischen
Metall und Gas 40, 971.

v. Traubenberg, Frhr. Rausch,
Beiträge zur Strahlung und zur
Energieverteilung beim elektri-
schen Entladungsfunken hoher
Frequenz 40, 249.

V.

Valentiner, S., Über die Kon-
stante des Stefan-Boltzmann-
schen Gesetzes. II. 41, 1056.

— u. F. Kurlbaum, Erwiderung
an Hrn. Gerlach auf die Ab-
handlung „Zur Kritik der Strah-
lungsmessungen. II.“ 41, 1059.

Vogard, L., Zur Frage der Licht-
erzeugung durch Kanalstrahlen
40, 711. — Lichterzeugung durch
Kanalstrahlen von Stickstoff und
Sauerstoff 41, 625.

Volmer, M., Die verschiedenen
lichtelektrischen Erscheinungen
am Anthracen, ihre Beziehungen
zueinander, zur Fluoreszenz und
Dianthracenbildung 40, 775. —
Bemerkung zu der Abhandlung
des Hrn. J. Stark „Über den
Zusammenhang zwischen Fluores-
zenz und Ionisierung“ 42, 485.

Voigt, W., Über die anormalen
Zeemaneffekte der Wasserstoff-
linien 40, 368. — Weiteres zum

Ausbau der Koppelungstheorie
der Zeemaneffekte 41, 403. —
Die anormalen Zeemaneffekte der
Spektrallinien vom D-Typus 42,
210. — Einige Bemerkungen über
das Verhalten von Spektrallinien
mit Trabanten im Magnetfeld 42,
815.

W.

Wachsmuth, R. u. B. Winawer,
Die elektrodenlose Ringentladung.
42, 585.

Waetzmann, E., Die Entstehungs-
weise von Kombinationstönen im
Mikrophon-Telephonkreis 42, 729.

Wagner, E., Über die Reflexion
von Wasserstoffkanalstrahlen 41,
209.

— u. J. Kutschewski, Über
„Feldkanalstrahlen“ 42, 665.

Wagner, K. W., Zur Theorie der
unvollkommenen Dielektrika 40,
817.

Wallot, J. u. K. Schäfer, Fort-
pflanzungsgeschwindigkeit elek-
tro-magnetischer Wellen an metal-
lisch umhüllten Drähten 41, 230.

Warburg, E., Über die Diffusion
von Metallen in Glas 40, 327.

— G. Leithäuser, E. Hupka,
C. Müller, Über die Konstante c
des Wien-Planckschen Strah-
lungsgesetzes 40, 609.

Wehnelt, A., Über Goldsteins
„unsichtbare“ Kathodenstrahlen
41, 739.

Wendt, G., Über die gegenseitige
Beeinflussung benachbarter Spek-
trallinien desselben Systems im
Magnetfeld 40, 607.

— J. Stark, H. Kirschbaum u.
R. Künzer, Ein- und mehr-
wertige Linien des Aluminiums,
Argons und Quecksilbers in den
Kanalstrahlen 42, 241.

Wiegrefe, A., Die Beugung ebener
Lichtwellen bei beliebiger Lage
der Einfallsebene gegenüber der
beugenden Kante 42, 1241.

Wilke, E. u., H. Handovsky,
Untersuchungen am Tyndallphä-
nomen 42, 1145.

Wilson, W., Versuch einer Anwendung der Quantenhypothese auf die elektrische Entladung von heißen Körpern 42, 1154.

Winawer, B. u. R. Wachsmuth, Die elektrodenlose Ringentladung 42, 585.

de Wisniewski, F. J., Zur Min-kowskischen Mechanik 40, 387; 668.

Wolff, K., Untersuchungen im äußersten Ultraviolett 42, 825.

Wolfke, M., Über die Abbildung

eines Gitters außerhalb der Ein-stellebene 40, 194.

Z.

Záviška, F., Über die Beugung elektromagnetischer Wellen an parallelen, unendlich langen Krei-zy lindern 40, 1023.

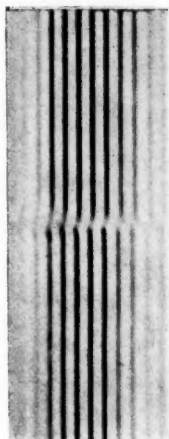
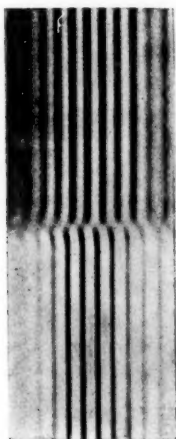
Zschimmer, E., u. H. Schulz, Die Doppelbrechung optischer Gläser in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung u. der Form 42, 345.

Die Phasenverschiebungen der parallelen Vektorkomponenten
bei den Einfallswinkeln von

55°

60°

65°

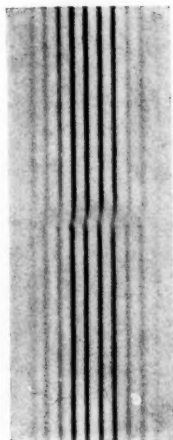
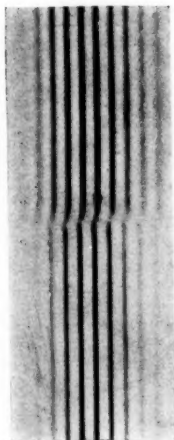
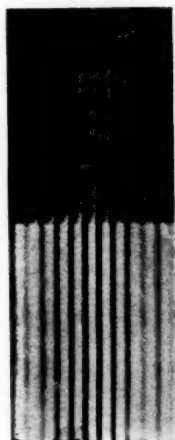


Die Phasenverschiebungen der senkrechten Vektorkomponenten
bei den Einfallswinkeln von

55°

60°

65°



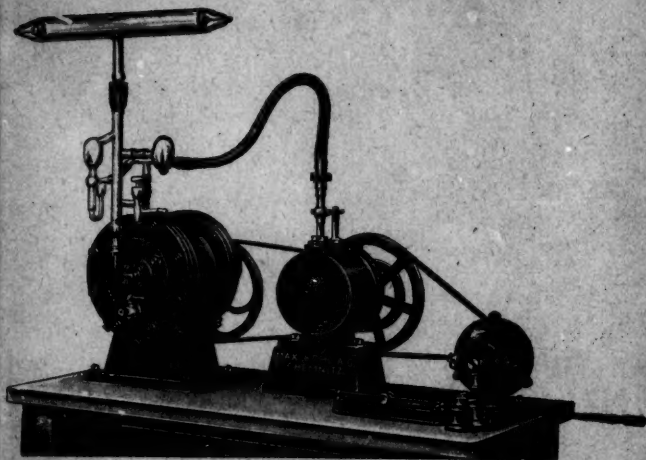
St. Rybár.

Max Kohl A.G. Chemnitz

≡ Volleingezahltes Kapital M. 1600 000 ≡

Hörsaal- und Laboratoriums-Einrichtungen

Viele der größten Schulen und Institute des In-
und Auslandes wurden von uns eingerichtet



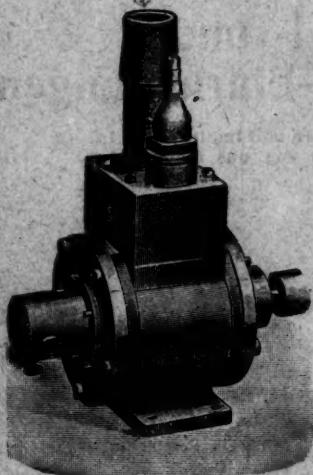
Quecksilber-Hochvakuumpumpe mit rotirender Ölluftpumpe
als Vorpumpe und Elektrometer auf Tisch.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-
Pumpen :: Ölluftpumpen :: Experimentier-
Schalttafeln :: Elektrische Normal-, Meß-
und Regulierwiderstände

Preislisten und Sonderangebote bereitwilligst.
Bei Anfragen bitten wir das Gewünschte genau zu bezeichnen.

E. Leybold's Nachfolger

Cöln a. Rh.



Neu!

Molekular- Luftpumpe

nach
Dr. Gaede.

D. R. P. No. 239 213
und Auslandspatente.

Die neue Pumpe erzielt ohne Quecksilber oder sonstige Sperrflüssigkeit und ohne Trockenmittel die höchsten bisher erreichten Verdünnungen; sie pumpt dabei fünfmal schneller als die rotierende Quecksilberpumpe nach Gaede mit Porzellantrommel D. R. P. No. 202 451.

===== Nähere Mitteilungen auf Verlangen. =====

Warnung! Wir machen darauf aufmerksam, daß wir allein zur Fabrikation und zum Vertrieb der nach den Gaedepatenten hergestellten Pumpen berechtigt sind und daß die Pumpen nur direkt von uns bezogen werden können.

Alleinige Inseratenannahme durch: Goldschmidt & Co., Berlin NW. 7.

Druck von Meißner & Wittig in Leipzig.

er
el
pt
pe

B
n
n
r